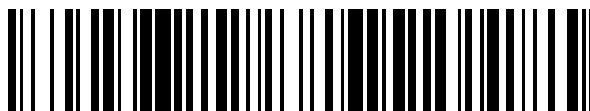


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 040**

51 Int. Cl.:

B01J 23/46 (2006.01)

C07C 29/132 (2006.01)

C07C 29/60 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2016 PCT/US2016/016116**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016 WO16126671**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2016 E 16747090 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3253486**

54 Título: **Proceso de un recipiente para elaborar 1,2-propanodiol a partir de una materia prima con alto contenido de fructosa**

30 Prioridad:

03.02.2015 US 201562111190 P

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

24.06.2020

73 Titular/es:

**ARCHER DANIELS MIDLAND COMPANY (100.0%)
4666 Faries Parkway
Decatur, IL 62526, US**

72 Inventor/es:

MA, CHI-CHENG

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 769 040 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

Proceso de un recipiente para elaborar 1,2-propanodiol a partir de una materia prima con alto contenido de fructosa

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere en general a procesos para elaborar propilenglicol de base biológica (1,2-propanodiol) y, más particularmente, a procesos para elaborar propilenglicol de base biológica a partir de azúcares.

10 **Antecedentes de la técnica**

El propilenglicol es un producto químico básico importante a nivel industrial que hasta hace poco se había elaborado sólo aguas abajo de operaciones de combustibles fósiles convencionales. Como resultado de esfuerzos de investigación significativos, sin embargo, ahora está comercialmente disponible propilenglicol de base biológica.

15 Tales materiales obtenidos de forma renovable, de base biológica, pueden diferenciarse de sus contrapartidas derivadas del petróleo, por ejemplo, mediante sus razones isotópicas de carbono usando el método convencional de radioisótopos internacional de la norma ASTM D 6866. El método D 6866 se basa en el hecho de que las razones isotópicas de los isótopos de carbono dentro de cualquier material dado, tales como la razón isotópica de carbono 13C/12C o la razón isotópica de carbono 14C/12C, pueden determinarse usando determinados métodos analíticos establecidos, con un alto grado de precisión.

25 El método de la norma ASTM D 6866, similar a la datación por radiocarbono, compara cuánto de un isótopo de carbono en desintegración permanece en una muestra con cuánto estaría en la misma muestra si esta se elaborase de materiales que han crecido recientemente por completo. El porcentaje se denomina contenido de base biológica del producto. Las muestras se someten a combustión en un tubo de muestreo de cuarzo y los productos de combustión gaseosa se transfieren a un tubo de precinto de rotura de borosilicato. En un método, se usa centelleo líquido para contar las cantidades relativas de isótopos de carbono en el dióxido de carbono en los productos de combustión gaseosa. En un segundo método, se cuentan las razones isotópicas 13C/12C y 14C/12C (14C) y se miden (13C/12C) usando espectrometría de masas de acelerador. El 0% de 14C indica la falta total de átomos de 14C en un material, indicando por tanto una fuente de carbono fósil (por ejemplo, basada en petróleo). El 100% de 14C, tras la corrección por la inyección de C14 mediante bombas posterior a 1950 en la atmósfera, indica una fuente de carbono moderna. La norma ASMT D 6866 distingue de forma eficaz entre materiales de base biológica y materiales derivados del petróleo en parte debido a que el fraccionamiento isotópico debido a procesos fisiológicos, tales como, por ejemplo, transporte de dióxido de carbono dentro de las plantas durante la fotosíntesis, conduce a razones isotópicas específicas en compuestos naturales o de base biológica. Por el contrario, la razón isotópica de carbono 13C/12C de petróleo y productos derivados del petróleo es diferente de las razones isotópicas en compuestos naturales o bioderivados debido a procesos químicos y fraccionamientos isotópicos diferentes durante la generación de petróleo. Además, la desintegración radiactiva del radioisótopo de carbono 14C inestable conduce a razones isotópicas diferentes en productos de base biológica en comparación con productos del petróleo. Tal como se usa en el presente documento, "derivado biológicamente", "bioderivado" y "de base biológica" pueden usarse de manera intercambiable para referirse a materiales cuyo contenido de carbono se muestra mediante la norma ASTM D 6866, en la totalidad o en una parte significativa (por ejemplo, al menos aproximadamente el 20% o más), que van a derivarse de o basarse en productos biológicos o materiales agrícolas renovables (incluyendo pero no limitados a materiales vegetales, animales y marinos) o materiales forestales.

50 Se han desarrollado procesos a través de los esfuerzos de investigación mencionados anteriormente para elaborar un propilenglicol de base biológica tanto a partir de glicerol según se produce como un subproducto en la fabricación de biodiésel, como para elaborar propilenglicol de base biológica a partir de azúcares. La disponibilidad de una materia prima de glicerol razonablemente asequible, sin embargo, depende de una fuerte demanda global de biodiésel, y la rentabilidad y la demanda de los procesos de biodiésel se han visto afectadas por los cambios en los entornos regulatorios y los programas e iniciativas gubernamentales, de modo que los procesos para elaborar propilenglicol de base biológica a partir de azúcares han sido el objeto de trabajo de investigación significativo.

55 Los procesos que se han propuesto en la técnica como consecuencia de este trabajo de investigación significativo han implicado casi todos una pluralidad de etapas. En una primera etapa, por ejemplo, en un proceso típico para convertir dextrosa o fructosa en un propilenglicol de base biológica, de manera convencional el azúcar de seis carbonos se hidrogena en primer lugar a un alcohol de azúcar de seis carbonos tal como sorbitol, y luego el sorbitol experimenta una etapa de hidrogenólisis distinta (normalmente en un segundo reactor) en un segundo conjunto de condiciones para proporcionar polioles de peso molecular más bajo incluido propilenglicol.

65 La patente estadounidense n.º 7.038.094 concedida a Werpy *et al.*, por ejemplo, describe la conversión de alcoholes de azúcares de cadenas de seis carbonos tales como sorbitol en polioles incluido propilenglicol, usando un catalizador que contiene renio multimetálico. Otras referencias de una naturaleza similar pero que usan sistemas de catalizadores diferentes incluyen la patente estadounidense n.º 5.206.927, la patente estadounidense n.º 4.476.331

y las solicitudes de patente europea EP-A-0523 014 y EP-A-0 415 202, aunque muchos otros ejemplos pueden citarse sin dificultad.

Un ejemplo destacable de este tipo es el documento US 4.430.253 de Dubeck *et al.* ("Dubeck"), el cual describe un proceso para la producción de un alcohol polihidroxiado inferior o una mezcla del mismo mediante la hidrogenación e hidrogenólisis de un hidrato de carbono en dos fases. La hidrogenación de primera fase produce alcoholes polihidroxiados superiores tales como sorbitol, en los que el catalizador puede ser un "catalizador de hidrogenación bien conocido". Los ejemplos dados incluyen catalizadores de rutenio, níquel, cobalto y cobre, con rutenio sobre catalizadores de carbono nombrados específicamente junto con catalizadores de cobre sobre alúmina y cromita de cobre. En la segunda fase, los alcoholes polihidroxiados superiores experimentan hidrogenólisis a alcoholes polihidroxiados inferiores deseables; sorbitol, por ejemplo, se convierte en etilenglicol y propilenglicol. Un catalizador preferido para la conversión de segunda fase de sorbitol en etilenglicol y propilenglicol es un catalizador de rutenio modificado por sulfuro. En una realización que se describe, un catalizador de rutenio sobre carbono usado para la hidrogenación de primera fase se modifica por sulfuro mediante la adición de una disolución que contiene sulfuro, normalmente tras la introducción también de un promotor de base tal como óxido de calcio. En otra realización, el catalizador de rutenio modificado por sulfuro puede "prepararse completamente de forma previa a la adición de la disolución de alcohol polihidroxiado", col. 7, líneas 53-55.

Pueden encontrarse en la bibliografía, sin embargo, un par de ejemplos de procesos de una única etapa. En Zhou *et al.*, "Selective Production of 1,2-Propylene Glycol from Jerusalem Artichoke Tuber Using Ni-W₂C/AC Catalysts", ChemSusChem 2012, vol. 5, págs. 932-938 (2012), Zhou *et al.* citaron como antecedente un estudio de 2006 por Fukuoka *et al.* en el que se describió un proceso de recipiente individual para llevar a cabo la hidrólisis de celulosa para proporcionar azúcares de hexosa y la hidrogenación de esos azúcares a los hexitales correspondientes, y luego pasaron a describir su descubrimiento de un proceso para llevar a cabo la hidrólisis de celulosa, la ruptura (rotura) de enlaces C-C de las hexosas, y la hidrogenación de estos productos de hidrólisis de hexosas para proporcionar etilenglicol y propilenglicol. Cuando la hexosa predominante obtenida a partir de la biomasa fue glucosa (o dextrosa), se encontró que el etilenglicol era el producto principal, mientras que se comentó que el procesamiento de la biomasa de alcachofa de Jerusalén basado en inulina proporcionaba propilenglicol como producto principal. En condiciones optimizadas, se comunicó que el rendimiento óptimo de propilenglicol era tan alto como el 38,5%, con un rendimiento combinado de EG y PG del 52,6%. El catalizador usado por Zhou *et al.* se describió como un W₂C promovido con níquel sobre catalizador de carbono activado (AC), con los mejores resultados comunicados con un catalizador de Ni al 4%-W₂C/AC al 20% a 245°C, 6 MPa de hidrógeno y un tiempo de reacción de 80 minutos.

Se encontró que el níquel era necesario para catalizar la hidrogenación de acetol; sin embargo, se encontró también que el níquel promovía la sinterización de modo que se indicó un equilibrio de efectos positivos y negativos. Se encontró que otros metales de transición tales como Pt y Ru en sustitución de níquel producían una cantidad significativa de hexitales pero no de acetol y rendimientos de propilenglicol significativamente inferiores. Se encontró también que catalizadores de nanopartículas de Ni soportados con níquel activado eran eficaces tanto para la rotura de C-C de azúcares como para la hidrogenación de acetol a propilenglicol, aunque se describieron catalizadores de W₂C promovidos por níquel como que muestran un efecto sinérgico en comparación con catalizadores de níquel o de W₂C solos.

La capacidad para elaborar propilenglicol de base biológica a partir de una materia prima con alto contenido de fructosa es de interés comercial considerable dado que los jarabes con alto contenido de fructosa se elaboran y usan comercialmente como edulcorantes en todo el mundo con diversos nombres habituales, denominándose comúnmente jarabe de maíz con alto contenido de fructosa (JMAF) en los Estados Unidos, glucosa-fructosa en Canadá, isoglucosa, jarabe de glucosa-fructosa o jarabe de fructosa-glucosa en Europa y como jarabe de maíz con alto contenido de fructosa en algunos países. No obstante, en años recientes tales jarabes se han identificado por algunos como que contribuyen a una tendencia a la obesidad así como se han culpado de varios de otros efectos adversos para la salud, de forma que un proceso simple, de una etapa para convertir una materia prima con alto contenido de fructosa en un propilenglicol de base biológica sería extremadamente deseable, y especialmente si el proceso estaba bien adaptado para hacer uso eficaz de corrientes o productos con alto contenido de fructosa que están actualmente disponibles, de forma que en el caso de una demanda disminuida de edulcorantes, puede hacerse un uso beneficioso alternativo de estos con un mínimo de esfuerzo y gasto adicionales.

A este respecto el JMAF consiste en el 24% de agua y el resto azúcares. Las variedades de JMAF usadas más ampliamente son: JMAF 55 (usado mayoritariamente en refrescos), aproximadamente el 55% de fructosa y el 42% de glucosa; y JMAF 42 (usado en bebidas, alimentos procesados, cereales y productos de panadería), aproximadamente el 42% de fructosa y el 53% de glucosa. JMAF-90, aproximadamente el 90% de fructosa y el 10% de glucosa, se usa también comercialmente como producto en pequeñas cantidades para aplicaciones especiales, pero se encuentra principalmente en la producción actual como componente de mezcla con JMAF 42 para elaborar JMAF 55. Por consiguiente, una "materia prima con alto contenido de fructosa" para los propósitos de la presente invención se entenderá como que incluye mezclas de fructosa con uno o más azúcares adicionales en los que la fructosa es al menos aproximadamente el 42% en peso de los azúcares en su totalidad. El documento US 2014/315262 A1 da a conocer procesos para elaborar hidroximetilfurfural y derivados del mismo a partir de azúcares, en particular a partir de hidratos de carbono de hexosa. HAUG, K: "The danger of High Fructose Corn

Syrup and HFCS-90.”, THE ESSENTIAL LIST., 26 de abril de 2013 (26-04-2013), página 1, XP009505064, da a conocer una alimentación con alto contenido de fructosa que comprende el 90% en peso de fructosa y el 10% en peso de glucosa.

5 Sumario de la invención

La presente invención en un aspecto se refiere a un proceso de una etapa para convertir directamente una materia prima con alto contenido de fructosa tal como se define en la reivindicación 1 en una mezcla de productos que incluye uno o más polioles inferiores en los cuales se produce 1,2-propanodiol con preferencia a cualquier otro poliol inferior, en el que una alimentación con alto contenido de fructosa y una fuente de hidrógeno tal como se definen en la reivindicación 1 se suministran a un recipiente de reacción y se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de rutenio soportado, que contiene cobre, para proporcionar la mezcla de productos. “Polioles inferiores” en este contexto y tal como se usa en el presente documento se refiere a polioles que tienen menos de seis átomos de carbono, y normalmente incluye los productos de etilenglicol, glicerol y butanodiol que se han asociado con procesos de hidrogenólisis de sorbitol previos.

En determinadas realizaciones, la alimentación con alto contenido de fructosa es de un carácter coherente con un producto edulcorante JMAF 42 comercial, estando compuesta por aproximadamente el 42% de fructosa y aproximadamente el 53% de glucosa.

En determinadas realizaciones, la alimentación con alto contenido de fructosa es de un carácter coherente con un producto edulcorante JMAF 55 comercial, estando compuesta por aproximadamente el 55% de fructosa y aproximadamente el 42% de glucosa.

En determinadas realizaciones, la alimentación con alto contenido de fructosa es de un carácter coherente con un producto edulcorante JMAF 90 comercial, compuesta por aproximadamente el 90% de fructosa y aproximadamente el 10% de glucosa.

En determinadas realizaciones, la alimentación con alto contenido de fructosa está comprendida por el producto de hidrogenólisis de una biomasa que contiene fructosa, tal como la alcachofa de Jerusalén.

En determinadas realizaciones, la alimentación con alto contenido de fructosa está comprendida por fructosa con uno o más azúcares adicionales en los que la fructosa es al menos el 42% en peso de los azúcares combinados en la alimentación.

En determinadas realizaciones, el catalizador comprende rutenio sulfurado y cobre sobre un soporte. En este aspecto, se ha descubierto que un catalizador del tipo generalmente descrito por Dubeck, cuando se modifica mediante la adición de cobre, puede usarse para una conversión de fase individual a partir de alimentaciones con alto contenido de fructosa directamente en propilenglicol y otros polioles inferiores y sin la necesidad de base añadida. Dubeck enseña que el hidrato de carbono puede ser fructosa o puede ser “en particular” una mezcla de glucosa y fructosa, véase col. 4, líneas 6-10, pero todos los ejemplos de Dubeck son de un proceso de dos fases y sólo con dextrosa.

En determinadas realizaciones, la materia prima con alto contenido de fructosa se suministra al proceso tanto al comienzo de un proceso continuo o semicontinuo, como en uno o más ubicaciones aguas abajo de la entrada del reactor en un proceso continuo o en uno o más tiempos de adición posteriores en un proceso semicontinuo, para acercarse pero no superar sustancialmente una concentración de fructosa optimizada (la cual corresponderá habitualmente a la concentración de fructosa de entrada o de inicio en la alimentación) a lo largo de al menos alguna porción de la longitud (lo que significa en la dirección de flujo axial con respecto a la salida del producto) de un reactor en el proceso continuo, o durante un periodo de tiempo más largo en el proceso semicontinuo.

A este respecto, tal como se explica adicionalmente en la solicitud publicada WO 2015/119767, los catalizadores sólidos se usan de manera deseable en sistemas de reacción de gases-líquidos para facilitar la separación y recuperación de catalizador gastado y el procesamiento de productos de reacción brutos, pero los sistemas de reacción de gases-líquidos plantean frecuentemente dificultades en términos de conseguir un reactante gaseoso en un líquido y para una superficie de catalizador sólido heterogénea. Como resultado, en determinados tipos de procesos de fases múltiples de mezclado lento, particularmente, puede originarse gas subestequiométrico con respecto a razones de reactantes líquidos en presencia del catalizador, de forma que pueden catalizarse reacciones secundarias de los componentes de la fase líquida en la interfase del catalizador sólido. Además, es difícil el reabastecimiento del/de los reactante(s) gaseoso(s) ya que el/los reactante(s) gaseoso(s) se gasta(n) en estas reacciones secundarias indeseables. Adicionalmente, la vida útil del catalizador puede acortarse por medio de la interacción del/de los reactante(s) líquido(s) con el catalizador.

Se encontró en la solicitud a la que se hace referencia, brevemente, que seleccionando una concentración de sustrato optimizada en la materia prima (considerando factores tales como tasas de desactivación de catalizador, formación de subproductos y requisitos de purificación relacionados, productividad en términos de productos

deseados y selectividad para esos productos y demás), y luego procurando perpetuar sustancialmente esta concentración optimizada a lo largo de al menos alguna porción de la longitud de un sistema de reacción de gases-líquidos de mezclado lento de fases múltiples, o durante un periodo de tiempo más largo en un proceso de mezclado lento semicontinuo, de fases múltiples, podrían realizarse mejoras sustanciales en la productividad y producción incluso dadas limitaciones de concentración de materias primas (en este caso como en muchos otros) necesitadas mediante limitaciones de solubilidad y transferencia de masa de hidrógeno en la materia prima con alto contenido de fructosa.

Descripción de las realizaciones

Tal como se mencionó anteriormente, un contexto de uso para la presente invención que es especialmente de interés está en la conversión de jarabes con alto contenido de fructosa fabricados actualmente en 1,2-propanodiol, un producto químico básico importante que se ha elaborado históricamente a partir de recursos no renovables y que sólo recientemente se ha fabricado comercialmente a partir de recursos renovables, de base biológica. Tales jarabes con alto contenido de fructosa se elaboran y usan comercialmente como edulcorantes en todo el mundo bajo diversos nombres habituales, denominándose comúnmente jarabe de maíz con alto contenido de fructosa (JMAF) en los Estados Unidos, glucosa-fructosa en Canadá, isoglucosa, jarabe de glucosa-fructosa o jarabe de fructosa-glucosa en Europa y jarabe de maíz con alto contenido de fructosa en algunos países, pero en años recientes se han visto por algunos como que contribuyen a una tendencia a la obesidad y a varios de otros efectos adversos para la salud.

En los Estados Unidos, estos jarabes con alto contenido de fructosa se elaboran convencionalmente a partir de maíz como fuente de almidón y, por tanto, se identifican como jarabes de maíz con alto contenido de fructosa (JMAF), y será en el contexto de estos productos edulcorantes de JMAF convencionales que se presentará la presente descripción detallada, aunque se entenderá claramente que "alimentación con alto contenido de fructosa" o "materias primas con alto contenido de fructosa" tal como se usan en el presente documento se amplían a mezclas de fructosa con uno o más azúcares adicionales en los que la fructosa es al menos el 42% en peso de los azúcares en su totalidad, sin embargo estas mezclas se derivan o bien a partir de otra fuente de almidón o bien a partir del procesamiento de una biomasa, por ejemplo pero sin limitación, una biomasa no alimentaria tal como el tubérculo de alcachofa de Jerusalén que contiene fructosa investigado por Zhou *et al.*

Con este entendimiento, una aplicación preferida de la presente invención será para la conversión de una materia prima con alto contenido de fructosa en forma de un producto edulcorante JMAF 90 comercial en una mezcla de productos que incluye polioles inferiores y en la que se produce 1,2-propanodiol con preferencia a cualquier otro poliol inferior. Incluso más preferiblemente, 1,2-propanodiol se favorece por encima de sorbitol como un producto.

En una realización, JMAF 90 e hidrógeno se combinan y se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de rutenio soportado, que contiene cobre, para proporcionar la mezcla de productos. En una realización preferida, el catalizador comprende rutenio sulfurado y cobre sobre un soporte. El carbono es un material de soporte preferido en la actualidad.

El proceso puede llevarse a cabo en un modo discontinuo, semicontinuo o continuo, pero se llevará a cabo preferiblemente de manera semicontinua o continua según un método del tipo descrito en la solicitud publicada WO 2015/119767, en la que JMAF 90 se combina con un disolvente inerte y la alimentación con alto contenido de fructosa resultante contiene preferiblemente no más del 50% en peso de fructosa, más preferiblemente contiene no más del 30% en peso de fructosa y todavía más preferiblemente contiene no más del 10% en peso de fructosa. Después de eso, en un método semicontinuo, se realizan una o más adiciones de la alimentación con alto contenido de fructosa a lo largo del tiempo para aproximarse estrechamente y alcanzar preferiblemente, pero no superar sustancialmente, la concentración de fructosa inicial dentro del lote. Preferiblemente, por medio de una o más adiciones subsiguientes de la alimentación con alto contenido de fructosa, la concentración de alimentación de fructosa dentro del lote se mantendrá en promedio dentro del 20% de la concentración de fructosa inicial durante toda la duración de un lote, más preferiblemente dentro del 10% de la concentración de fructosa inicial y todavía más preferiblemente dentro del 5% de la concentración de fructosa inicial durante toda la duración de un lote.

Asimismo, en un modo de operación continuo, se introduce fructosa (normalmente en forma de JMAF 90 o en forma de otra alimentación adicional con alto contenido de fructosa de este tipo) en una pluralidad de ubicaciones en la dirección de flujo de fluidos a través del reactor hacia la salida de productos, tal como para mantener (o mantener sustancialmente) la concentración de fructosa de entrada a lo largo de alguna porción de la longitud del reactor. Preferiblemente, durante toda la longitud del reactor, la concentración de fructosa se mantiene en promedio dentro del 15% de la concentración de fructosa de entrada, más preferiblemente se mantiene dentro del 10% de la concentración de fructosa de entrada y todavía más preferiblemente dentro del 5% de la concentración de fructosa de entrada. El reactor será preferiblemente un reactor de lecho fijo de la variedad de lecho percolador o columna de relleno de burbujas o en una serie de tales reactores que incluyen cajas de enfriamiento rápido en las que se realizan aguas abajo adiciones de fructosa, aunque se contemplan también reactores de suspensión de mezclado bajo, de fases múltiples continuos (reactores de lecho transportado).

Si se lleva a cabo en modo semicontinuo, los tiempos de lote son preferiblemente de desde 1 hasta 6 horas de duración, más preferiblemente de desde 1 hasta 4 horas de extensión, y todavía más preferiblemente de desde 2 hasta 3 horas de duración, a una temperatura de reacción de desde 50 hasta 250°C, preferiblemente de desde 100 hasta 250°C y más preferiblemente de desde 150 hasta 200°C. Se suministrará hidrógeno a una presión de desde 3,5 MPa hasta 17,5 MPa, calibre (de 500 a 2500 libras por pulgada cuadrada, calibre), preferiblemente a una presión de desde 7,0 MPa hasta 14,0 MPa, calibre (de 1000 a 2000 psig), y más preferiblemente a una presión de desde 10,5 MPa hasta 14,0 MPa, calibre (de 1500 a 2000 psig).

El catalizador es un catalizador de rutenio soportado, que contiene cobre, y comprenderá preferiblemente desde el 0,5 hasta el 10,0% en peso de rutenio basado en el peso total del catalizador, más preferiblemente desde el 1,0 hasta el 5,0% en peso de rutenio y todavía más preferiblemente comprenderá desde el 2,0 hasta el 3,0% en peso de rutenio siendo desde el 1,0 hasta el 20,0% en peso del catalizador cobre, más preferiblemente desde el 1,0 hasta el 10,0% en peso y todavía más preferiblemente desde el 2,0 hasta el 5,0% en peso del catalizador siendo cobre. Un catalizador que contiene además el azufre se prefiere adicionalmente, con un contenido de azufre que oscila entre el 0,1 y el 5,0% en peso, más preferiblemente entre el 0,5 y el 2,0% en peso y todavía más preferiblemente entre el 0,5 y el 1,0% en peso del catalizador. Se mencionará, entre paréntesis, que la especificación de un contenido de Ru más preferido, un contenido de Cu más preferido y un contenido de S más preferido no debe de ninguna manera tomarse como que implica que se excluyan los valores de Ru, Cu y S dentro de sus intervalos más amplios de porcentajes en peso preferidos para uno o ambos de los otros componentes en combinación con un valor de un componente particular seleccionado dentro de un intervalo más preferido; por tanto, por ejemplo, un contenido de Ru seleccionado dentro del intervalo más estrecho indicado anteriormente (desde el 2,0 hasta el 3,0% en peso) no requiere que el contenido de Cu y S esté correspondientemente dentro de los intervalos más estrechos indicados para estos materiales o dentro del siguiente intervalo más estrecho de valores.

En un modo de operación continuo, particularmente con referencia a un sistema de reactor de lecho fijo, los aspectos de temperatura, presión de hidrógeno y catalizador son tal como se especifican para el modo semicontinuo, pero se empleará una velocidad espacial horaria de líquido que oscila entre 0,5 y 3,0 h⁻¹, preferiblemente entre 0,5 y 2,0 h⁻¹ y más preferiblemente entre 0,5 y 1,0 h⁻¹.

Tal como se refleja en los ejemplos siguientes, la mezcla de productos del proceso inventivo comprenderá generalmente el producto de hidrogenación sorbitol así como materiales coherentes con la aparición tanto de hidrogenólisis como de hidrogenación, por ejemplo, glicerol, eritritol, 1,2-butanodiol, etilenglicol, propilenglicol (1,2-propanodiol) y similares. De nuevo tal como se muestra en los ejemplos, con el proceso inventivo puede producirse propilenglicol con preferencia a cualquier otro poliol inferior, y en determinadas realizaciones puede producirse con preferencia tanto a sorbitol como a los diversos otros polioles inferiores.

La separación del propilenglicol del resto de la mezcla de productos puede llevarse a cabo mediante un cierto número de métodos conocidos, véanse, por ejemplo, el documento US 8.143.458 concedido a Kalagias (destilación azeotrópica) y el documento US 8.177.980 concedido a Hilaly *et al.* (cromatografía de lecho móvil simulado), pero preferiblemente puede emplearse destilación simple para recuperar el propilenglicol.

Esta invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplos 1-9

Se cargó un catalizador de rutenio sulfurado sobre carbono que incluía el 2% de rutenio y el 1% de azufre basándose en el peso total del catalizador con el 5% en peso de cobre pulverizando una disolución de nitrato de cobre sobre el catalizador de rutenio sulfurado seco, secando y reduciendo luego el catalizador bajo hidrógeno a 250°C.

Se cargó este catalizador en un reactor de lecho fijo de 30 cm³, y después de eso se suministró hidrógeno al reactor a 12,4 MPa, calibre (1800 libras por pulgada cuadrada, calibre), a una velocidad de 0,4 litros por minuto, junto con una alimentación líquida compuesta por el 0,794% en peso de dextrosa, el 5,93% en peso de fructosa, el 8% en peso de etanol y el resto de agua. La temperatura de reactor fue de 190°C, y la velocidad espacial horaria de líquido fue de 0,7 h⁻¹.

Se ejecutó el proceso continuamente durante un periodo de dos semanas, extrayéndose muestras de producto varios días consecutivos dentro de ese espacio de tiempo. Los resultados se muestran más adelante en la tabla 1, donde el ejemplo 1 corresponde a la primera de seis muestras diarias consecutivas extraída y analizada mediante CG/EM. Todas las cantidades se comunicaron como porcentajes con respecto al peso total.

Tabla 1

Ej. (Alimentación)	Sorb. ^a	Dextrosa	Fructosa	Erit ^b	Gli ^c	EG	PG	1,2-BDO
1	0,829	0,794	5,93	0,052	1,146	0,436	1,557	0,192
2	0,793			0,046	1,155	0,411	1,503	0,013

ES 2 769 040 T3

3	0,785			0,044	1,133	0,405	1,492	0,195
4	0,758			0,041	1,112	0,393	1,458	0,035
5	0,914			0,05	1,281	0,386	1,494	0,022
6	0,941			0,048	1,305	0,377	1,529	0,196

^a Sorbitol; ^b Eritritol; ^c Glicerol; EG = etilenglicol; PG = propilenglicol; 1,2-BDO = 1,2-butanodiol

Ejemplo 7

- 5 Se emplearon un catalizador de rutenio sulfurado sobre de carbono, un aparato experimental y las mismas condiciones experimentales tal como se usaron en los ejemplos 1-6 sobre una alimentación con alto contenido de fructosa compuesta por una mezcla de azúcares del 0,1% en peso de dextrosa y el 3,4% en peso de fructosa, con de nuevo el 8% en peso de etanol y el resto de agua. Se analizó una muestra del producto tomada al día siguiente mediante CG/EM, con los resultados comunicados en la tabla 2.

10 Tabla 2

Ej.	Sorb. ^a	Dextrosa	Fructosa	Erit ^b	Gli ^c	EG	PG	1,2-BDO
(Alimentación)		0,1	3,4					
7	0,65			0	0,74	0,20	0,97	0

^a Sorbitol; ^b Eritritol; ^c Glicerol; EG = etilenglicol; PG = propilenglicol; 1,2-BDO = 1,2-butanodiol

Ejemplo 8

- 15 Se procesó una alimentación con alto contenido de fructosa compuesta por el 3,53% en peso de dextrosa, el 3,56% en peso de fructosa (por tanto, coherente con un producto edulcorante JMAF 42) con el 8% en peso de etanol y el resto de agua usando un catalizador de Ru sulfurado/C, un aparato experimental y condiciones experimentales como en los ejemplos previos. El análisis de una muestra de producto extraída al día siguiente proporcionó los resultados mostrados en la tabla 3.

20 Tabla 3

Ej.	Sorb. ^a	Dextrosa	Fructosa	Erit ^b	Gli ^c	EG	PG	1,2-BDO
(Alimentación)		3,53	3,56					
8	1,58			0	1,07	0,46	1,30	0

^a Sorbitol; ^b Eritritol; ^c Glicerol; EG = etilenglicol; PG = propilenglicol; 1,2-BDO = 1,2-butanodiol

Ejemplo 9

- 25 Se cargó un catalizador de rutenio sulfurado sobre carbono que incluía el 2% de rutenio y el 1% de azufre basándose en el peso total del catalizador en un reactor de lecho fijo de 30 cm³, y después de eso se suministró el hidrógeno al reactor a 12,4 MPa, calibre (1800 libras por pulgada cuadrada, calibre), a una velocidad de 0,4 litros por minuto, junto con una alimentación líquida que incluye una mezcla de azúcares del 3,2% en peso de dextrosa y el 3,8% en peso de fructosa (por tanto, coherente con un producto edulcorante JMAF 55) con el 10% en peso de etanol y el resto de agua. La temperatura de reactor fue de 190°C, y la velocidad espacial horaria de líquido fue de 0,7 h⁻¹.
- 30 El análisis de una muestra de producto tomada al día siguiente proporcionó los resultados mostrados en la tabla 4 como sigue.

Tabla 4

Ej.	Sorb. ^a	Dextrosa	Fructosa	Erit ^b	Gli ^c	EG	PG	1,2-BDO
(Alimentación)		3,2	3,8					
9	1,43			0	1,16	0,36	1,45	0

^a Sorbitol; ^b Eritritol; ^c Glicerol; EG = etilenglicol; PG = propilenglicol; 1,2-BDO = 1,2-butanodiol

35

REIVINDICACIONES

1. Proceso para convertir directamente una materia prima con alto contenido de fructosa en una mezcla de productos que incluye uno o más polioles que tienen menos de seis átomos de carbono en los cuales se produce 1,2-propanodiol con preferencia a cualquier otro poliol que tenga menos de seis átomos de carbono, en el que se suministran hidrógeno y una alimentación con alto contenido de fructosa que comprende al menos el 42% en peso de fructosa a un recipiente de reacción y se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de rutenio soportado, que contiene cobre, para proporcionar la mezcla de productos.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que la alimentación con alto contenido de fructosa comprende el 53% en peso de glucosa.
3. Proceso según la reivindicación 1, en el que la alimentación con alto contenido de fructosa comprende el 55% en peso de fructosa y el 42% en peso de glucosa.
4. Proceso según la reivindicación 1, en el que la alimentación con alto contenido de fructosa comprende el 90% en peso de fructosa y el 10% en peso de glucosa.
5. Proceso según la reivindicación 1, en el que la alimentación con alto contenido de fructosa está compuesta por el producto de hidrogenólisis de una biomasa que contiene fructosa.
6. Proceso según la reivindicación 1, en el que el catalizador de rutenio soportado, que contiene cobre, es un catalizador de rutenio sulfurado, que contiene cobre, sobre un soporte.
7. Proceso según la reivindicación 6, en el que el soporte es carbono.
8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, llevado a cabo como un proceso semicontinuo en el que la alimentación con alto contenido de fructosa se suministra al recipiente de reacción a una primera concentración y subsiguientemente a uno o más tiempos posteriores en el curso de un lote a la primera concentración o a una concentración mayor.
9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, llevado a cabo como un proceso continuo en el que la alimentación con alto contenido de fructosa se suministra a un recipiente de reacción a una primera concentración y en uno o más puntos a lo largo de la longitud del recipiente de reacción aguas abajo de la entrada del recipiente de reacción a la primera concentración o a una concentración mayor.