



Delegatura de Propie
División de Nuevas



SOLICITUD

PATENTE DE INVENCIÓN

10-139617

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO PROCESOS DE HIDROGENOLISIS Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE UN
CATALIZADOR DE HIDROGENOLISIS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL B01J 21/18; B01J 37/18;;
B01J 23/889; C07C 17/23;
B01J 23/89

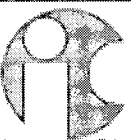
71. SOLICITANTE BATELLE MEMORIAL INSTITUTE

DOMICILIO RICHLAND, ESTADO DE WASHINGTON, E.U.A.

74. APODERADO GERMAN CASTILLO GRAU

22. BOGOTÁ, D.C., _____

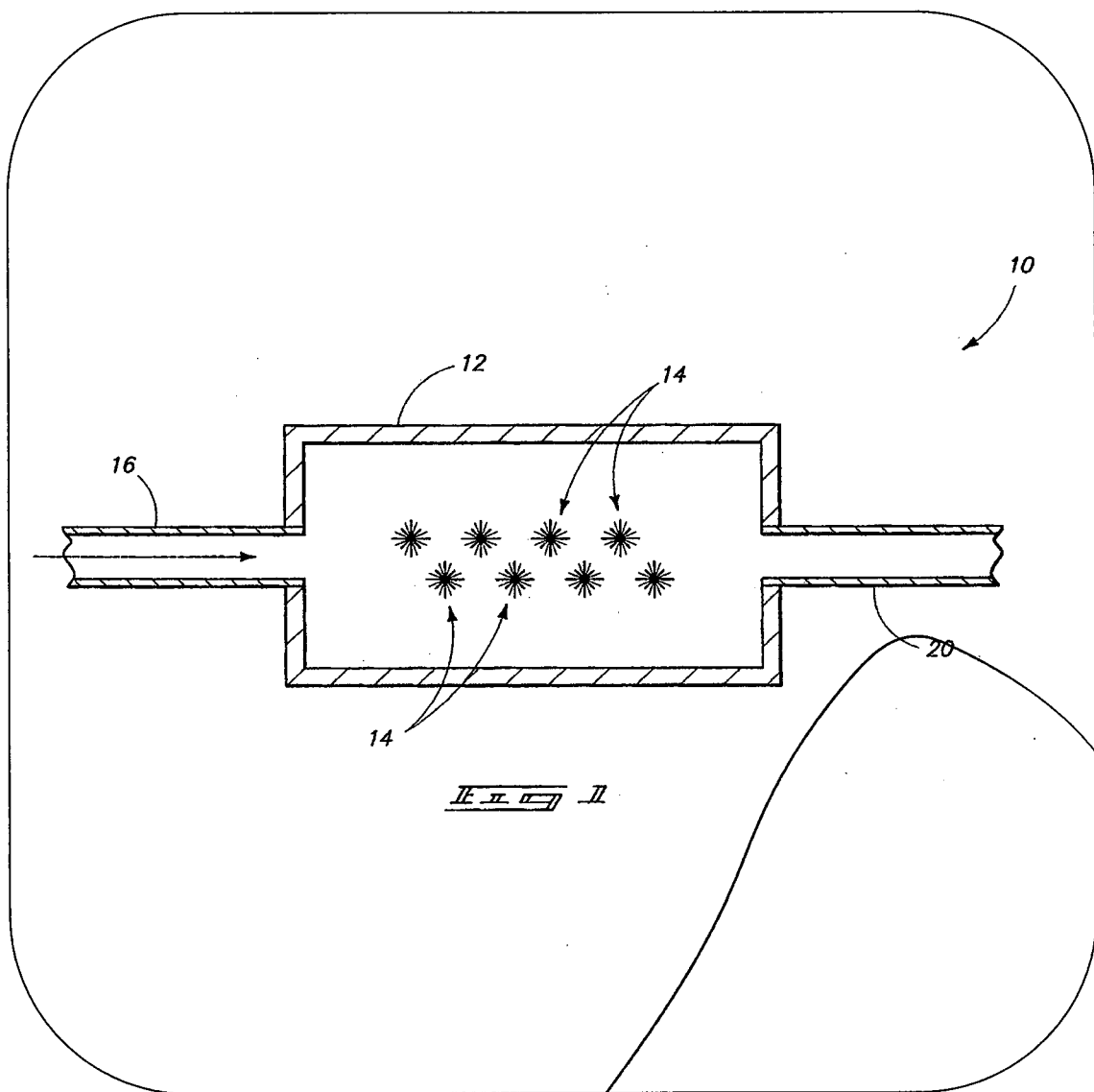
ritu, Poder, C
16-11-2010
No E

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		PETITORIO SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 10-139617- -00000-0000 Fecha: 2010-11-09 10:33:30 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEI/II Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 33	
FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTES PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL			
SOLICITUD DE:			
1 ☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad ☒ Capítulo I ☐ Capítulo II			
2 SOLICITANTE Nombre: BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE Dirección: 902 Battelle Boulevard, P.O. Box 999 Nacionalidad o Domicilio: Richland, Estado de Washington, E.U.A. Lugar de Constitución: E.U.A. Teléfono: Fax: E- mail:		IDENTIFICACION ☐ C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro Cúal Número 	
3 REPRESENTANTE O APODERADO Nombre: GERMAN CASTILLO GRAU Dirección: Carrera 13 No. 37 - 43 Piso 12 Teléfono: 285 7460 Fax: 285 9267 E- mail: info@castillograu.com		IDENTIFICACIÓN ☒ C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro Cúal Número 17.017.671 TP 2.978 de Bogotá del C.S.J	
4 INVENTOR (ES) (72)		Nombre: Johnathan E. Holladay; James F. White; Thomas H. Peterson; John G. Frye; Danielle S. Muzatko; Simon R. Bare; James G. Vassilakis; Richard R. Rosin Dirección: 902 Battelle Boulevard, P.O. Box 999; 46 Sterling Circle, Apt. 106; 1060 Alder Lane; 1150 Terrace Court Nacionalidad o Domicilio: Richland, Estado de Washington, Wheaton, Naperville, Glencoe, Estado de Illinois - E.U.A.	
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/US2009/040695 Fecha Abril 15, 2009 Solicitud Internacional No. WO 2009/129325 A3 Fecha Octubre 22, 2009 <i>Cambio Título</i>			
6 Título (54) <u>PROCESOS DE HIDROGENÓLISIS Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR DE HIDROGENÓLISIS</u> <i>Un proceso de hidrogenólisis por lo preparatorio de un catalizador de hidrogenólisis y método de preparación del mismo</i>			
7 Clasificación Internacional (51) <u>B01J 21/18; B01J 37/18; B01J 23/889; C07C 17/23; B01J 23/89</u>			
8 Prioridad ☒ SI ☐ NO		(33) País de Origen E.U.A.	(32) Fecha Abril 16, 2008
		(31) Número de Solicitud 12/082,997	
9 Comprobante de pago No. <u>95200</u> Fecha <u> </u>			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página			

10 Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción de examen preliminar internacional efectuado por la (IPEA)
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☒ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



12 Solicito la concesión de la patente.

NOMBRE: GERMAN CASTILLO GRAU

FIRMA:

C.C.

17.017.671 de
Bogotá

TP

2.078
de C.S.J.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-139617-00000-0000

Fecha: 2010-11-09 10:33:30 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 33

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 95,200
FECHA : NOVIEMBRE 9 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CASTILLO BRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	395135086	09/11/2010	3,491,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1	TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN
			TOTAL : \$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

PROCESOS DE HIDROGENÓLISIS Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR DE HIDROGENÓLISIS

CAMPO TÉCNICO

La presente revelación se relaciona con procesos de hidrogenólisis y métodos de preparación de un catalizador de hidrogenólisis.

ANTECEDENTES

Se han identificado subproductos durante la producción de combustible a partir de material orgánico como en el caso de la producción de biodiesel a partir de material de origen vegetal. Muchos de estos subproductos tienen un bajo valor comercial pero con ciertas modificaciones pueden adquirir un alto valor comercial. Uno de esos compuestos es el glicerol, que es un subproducto de proceso de manufactura del biodiesel. Se puede realizar la hidrogenólisis del glicerol para dar compuestos relativamente más valiosos desde el punto de vista comercial como el propilenglicol. La conversión de compuestos de alcohol multihídrico como el glicerol un polioles como el propilenglicol puede ser provechosa por lo menos por la razón de que se puede eliminar una cantidad sustancial de subproductos de desecho del proceso de manufactura del biodiesel. La presente revelación proporciona métodos para aumentar la eficiencia de estos tipos de procesos de hidrogenólisis y en modalidades particulares, revela métodos de preparación de un catalizador de hidrogenólisis.

RESUMEN DE LA REVELACIÓN

Se proporcionan procesos de hidrogenólisis que pueden incluir dar un reactor de hidrogenólisis que tiene en su interior un catalizador. El catalizador puede incluir Re y uno o ambos de Co y Pd. El catalizador se puede exponer a un agente reductor en ausencia de un compuesto de alcohol polihídrico a la vez que mantiene una temperatura del catalizador por encima de 290°C. El proceso también puede incluir poner en contacto el catalizador con el compuesto de alcohol polihídrico.

Los procesos de hidrogenólisis también pueden incluir proporcionar un catalizador pasivado en el interior de un reactor y exponer el catalizador a una atmósfera reductora al tiempo que se mantiene el catalizador a una temperatura menor de 210°C. El proceso puede continuar poniendo en contacto el catalizador con el compuesto de alcohol polihídrico.

Se proporcionan métodos de preparación de un catalizador de hidrogenólisis que pueden incluir exponer el catalizador a una primera atmósfera reductora al tiempo que se mantiene el catalizador a una primera temperatura para reducir por lo menos una porción del catalizador. La primera temperatura puede ser la más alta temperatura del catalizador durante la exposición. El método también puede incluir pasivar por lo menos la porción del catalizador y despasivar la porción del catalizador en presencia de una segunda atmósfera reductora al tiempo que se

6

mantiene la porción del catalizador a una segunda temperatura menor que la primera temperatura.

Los métodos de preparación también pueden incluir proporcionar un catalizador de hidrogenólisis y mantener el catalizador a una temperatura de por lo menos cerca de 280°C en presencia de una provisión continua de atmósfera inerte.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las modalidades preferidas de la revelación se describen a continuación en referencia a los siguientes dibujos acompañantes.

La **Fig. 1** es un sistema de preparación de un catalizador de acuerdo con una modalidad.

La **Fig. 2** es una representación gráfica de los datos adquiridos utilizando los procesos y métodos descritos de acuerdo con una modalidad.

La **Fig. 3** es una representación gráfica de los datos adquiridos utilizando los procesos y métodos descritos de acuerdo con una modalidad.

La **Fig. 4** es una representación gráfica de los datos adquiridos utilizando los procesos y métodos descritos de acuerdo con una modalidad.

La **Fig. 5** es una representación gráfica de los datos adquiridos utilizando los procesos y métodos descritos de acuerdo con una modalidad.

La **Fig. 6** es una representación gráfica de los datos adquiridos utilizando los procesos y métodos descritos de acuerdo con una modalidad.

La **Fig. 7** es una representación gráfica de los datos adquiridos utilizando los procesos y métodos descritos de acuerdo con una modalidad.

La **Fig. 8** es una representación gráfica de los datos adquiridos utilizando los procesos y métodos descritos de acuerdo con una modalidad.

La **Fig. 9** es una representación gráfica de los datos adquiridos utilizando los procesos y métodos descritos de acuerdo con una modalidad.

La **Fig. 10** es una representación gráfica de los datos adquiridos utilizando los procesos y métodos descritos de acuerdo con una modalidad.

La **Fig. 11** es una representación gráfica de los datos adquiridos utilizando los procesos y métodos descritos de acuerdo con una modalidad.

DESCRIPCIÓN

Se describen procesos de hidrogenólisis y métodos de preparación de un catalizador de hidrogenólisis haciendo referencia a las Figs. 1 -11. Haciendo referencia primero a la Fig. 1, se muestra un sistema de procesos de producción de sustancias químicas 10 que incluye un depósito 12 que alberga al catalizador 14. El depósito 12 se encuentra en comunicación fluida con el conducto 16 y el conducto 20.

De acuerdo con modalidades ejemplares, el depósito 12 se puede configurar con conductos adicionales (que no se muestran), por ejemplo para proporcionar una

mezcla reactante al mismo. De acuerdo con modalidades ejemplares, el depósito 12 puede ser una cámara que está configurada para albergar al catalizador así como para que la temperatura y presión del interior de la cámara se mantengan a lo largo de una gama de temperaturas y presiones. El depósito 12 también puede estar configurado como un reactor y como tal, el reactor puede ser cualquier reactor apropiado para usar en condiciones deseadas de temperatura, presión, solvente, y/o tiempo de contacto. Algunos ejemplos de cámaras apropiadas incluyen, pero sin limitaciones: lecho de goteo, reactores de burbujeo en columna y tanques de agitación continua, por ejemplo. El depósito 12 se puede usar en línea en procesos químicos y puede ser efectivamente acoplado con varios componentes adicionales de procesos de producción de químicos como columnas de intercambio de cationes, columnas de destilación, etc. y se puede usar en varias modalidades de la presente revelación. El flujo de materiales como reactantes y/o atmósferas reductoras a través del depósito 12 puede ser manipulado con controladores de flujo y/o aparatos de diferenciación de presión, por ejemplo.

El catalizador 14 puede ser catalizadores multimetálicos como catalizadores bi o trimetálicos. De acuerdo con modalidades ejemplares, el catalizador 14 puede comprender uno o ambos de Ni y Re. A través del conducto 16, el catalizador 14 se puede exponer a un agente reductor. Algunos ejemplos de agentes reductores incluyen H_2 . El catalizador 14 se puede exponer a este agente reductor en ausencia de reactantes de alcohol polihídrico como compuestos de alcohol polihídrico. De acuerdo con modalidades ejemplares, el catalizador se puede exponer a este agente reductor al tiempo que se mantiene una temperatura del catalizador dentro de depósito 12 por debajo de cerca de $350^{\circ}C$. Cuando el catalizador comprende Ni y/o Re, la temperatura del catalizador se puede mantener por debajo de $290^{\circ}C$ durante la exposición. De acuerdo con modalidades ejemplares, el catalizador puede comprender por lo menos cerca de 5% (p/p) de Ni.

El resto del catalizador se puede proporcionar en forma sólida sobre un material de soporte que se selecciona para que resista la degradación bajo las condiciones deseadas de reacción, por ejemplo. Dichos materiales de soporte son conocidos del estado de la técnica y pueden incluir soportes de óxido de alta superficie. Se pueden preferir carbono, zirconio y titanio (especialmente en forma rutilante) a causa de su estabilidad en condiciones hidrotérmicas (soluciones acuosas por encima de $100^{\circ}C$ y presión de una atmósfera). Los soportes también pueden estar hechos de materiales mixtos o en capas. Por ejemplo, en algunas modalidades, el soporte puede ser carbono con una capa superficial de bióxido de zirconio o zirconio mezclado con catalizadores metálicos. De este material de soporte, de acuerdo con las modalidades ejemplares, puede formar parte 0,7% (p/p) de Re.

4

De acuerdo con modalidades ejemplares, el catalizador puede incluir de entre cerca de 0,7% (p/p) a cerca de 2,5% (p/p) de Re.

De acuerdo con modalidades ejemplares, la preparación del catalizador puede incluir exponer el catalizador 14 a una atmósfera reductora al tiempo que se mantiene el catalizador a una temperatura de entre 265°C y 320°C. El catalizador entonces se puede pasivar por medio de la exposición a la atmósfera, la cual exposición tiene lugar, por ejemplo, durante la transferencia de catalizador del aparato de reducción al aparato reactor. Entonces el catalizador 14 se puede despasivar en presencia de un agente reductor al tiempo que se mantiene el catalizador a una temperatura menor de 320°C. De acuerdo con modalidades ejemplares, cuando el catalizador comprende uno o ambos de Ni y Re, durante la exposición del catalizador a una atmósfera reductora, el catalizador se puede mantener a una temperatura de de cerca de 290°C a cerca de 320°C. La despasivación del catalizador puede incluir elevar la temperatura del catalizador de una primera temperatura a una temperatura de menos de 320°C. De acuerdo con modalidades ejemplares el catalizador puede ser despasivado exponiendo el catalizador a una atmósfera reductora al tiempo que se mantiene el catalizador a una temperatura por debajo de aquella a la cual el catalizador se redujo originalmente. La elevación puede tener lugar a una tasa de menos de cerca de 2°C por minuto y/o a una tasa de menos de cerca de 1,5°C por minuto. La atmósfera reductora o agente proporcionado durante esta elevación puede incluir uno o ambos de H₂ y/o N₂. De acuerdo con modalidades ejemplares, el agente reductor puede ser por lo menos cerca de 5% (v/v) H₂, o de cerca de 15 % a cerca de 50 % H₂, o de cerca de 15% a cerca de 50% H₂.

De acuerdo con otras modalidades, el catalizador puede comprender Re y uno o ambos de Co y Pd. A manera de ejemplo, este catalizador se puede reducir exponiendo el catalizador a una atmósfera reductora al tiempo que se mantiene una temperatura del catalizador por encima de 290°C o entre cerca de 290°C y cerca de 350°C o entre cerca de 290°C y cerca de 320°C. La temperatura del catalizador se puede mantener durante menos de cerca de 12 horas o por lo menos 3 horas o de cerca de 3 horas a cerca de 12 horas. En este sistema catalizador, la despasivación puede incluir elevar la temperatura del catalizador de una primera temperatura a una temperatura de menos de 210°C. La elevación de esta temperatura del catalizador puede incluir aumentar la temperatura a una tasa de menos de 1,5°C por minuto a una temperatura menor de 210°C. De conformidad con una modalidad, el catalizador se puede reducir a una temperatura de por lo menos cerca de 290°C y despasivar a una temperatura de menos de cerca de 210°C. De acuerdo con modalidades ejemplares, la exposición del catalizador a un agente reductor puede incluir elevar la temperatura de una

9

primera temperatura, como temperatura ambiente, a por lo menos cerca de 210°C a una tasa de menos de cerca de 1,5°C por minuto.

De acuerdo con otras modalidades, la exposición puede incluir elevar la temperatura del catalizador de una primera temperatura de por lo menos cerca de 290°C a una tasa de menos de cerca de 1,5°C por minuto. El catalizador se puede mantener a temperaturas de cerca de 265°C a cerca de 290°C para horas at a time.

De acuerdo con otras modalidades ejemplares, un catalizador puede comprender uno o más de Co, Pd y Re. Dentro del depósito 12, este catalizador se puede mantener de entre cerca de 260°C y cerca de 350°C al tiempo que se expone el catalizador al agente reductor. La temperatura del catalizador también se puede mantener entre cerca de 290°C y cerca de

350°C. El agente reductor puede incluir tanto N como H y el agente reductor puede comprender por lo menos cerca de 4% (v/v) H₂.

El catalizador 14 puede ser un catalizador previamente activado que más adelante ha sido pasivado y este catalizador pasivado se puede introducir dentro del depósito 12 actuando como un reactor, por ejemplo. De acuerdo con modalidades ejemplares, el catalizador se puede exponer a un agente reductor al tiempo que se mantiene el catalizador a una temperatura de menos de cerca de 290°C.

De conformidad con otra modalidad ejemplar, se puede proporcionar un catalizador de hidrogenólisis y el catalizador se puede mantener a una temperatura de por lo menos cerca de 280°C en presencia de una provisión continua de una atmósfera inerte como N₂. El catalizador puede comprender Re y uno o más de Ni, Co y Pd. La temperatura se puede mantener por lo menos cerca de 3 horas, por ejemplo, a 350°C. La atmósfera inerte puede suministrarse continuamente a una tasa de cerca de 50 mL/hr.

El catalizador de los presentes procesos y preparación puede conseguirse mediante técnicas de impregnación de humedad incipiente. Un soporte poroso se puede comprar o preparar por métodos conocidos. Un precursor de metal catalítico se puede preparar u obtener. El precursor se puede preparar, por ejemplo, disolviendo un metal compuesto en agua o ácido o comprando un precursor en solución. El precursor puede estar en la forma de un catión o un anión. Un precursor típico para níquel puede ser nitrato de níquel disuelto en agua. Un precursor típico para rutenio puede ser cloruro de rutenio. Un precursor típico para renio puede ser ácido perrénico. Cada uno de los materiales precursores puede estar en forma líquida o en forma sólida; estas partículas también pueden contener otros componentes como hálidos, cationes, aniones, etc. En algunas modalidades preferidas se evitan los solventes orgánicos y la solución de impregnación del precursor se prepara solamente en agua. Las condiciones para preparar solución del precursor dependerán del tipo de metal y de los ligandos

disponibles. En el caso de un soporte en partículas, como carbón activado en polvo, la composición del soporte y el precursor se pueden mezclar en una suspensión. El soporte poroso de preferencia no está recubierto por una capa depositada al vapor, más de preferencia el método de producir el catalizador puede no incluir un paso de depósito al vapor. Un metal catalizador se puede depositar más adelante o al mismo tiempo con el depósito de un óxido metálico. Los componentes de metal catalizador pueden ser impregnados dentro del soporte en procesos de impregnación de un paso o de varios pasos. En un método ejemplar, el precursor para el componente catalizador se puede preparar en una solución única que es equivalente en volumen a la cantidad medida de solvente que el soporte poroso va a captar para llenar el volumen de los poros. Esta solución se puede añadir al soporte seco de manera que sea absorbida por el soporte y llene el volumen disponible de los poros. El soporte entonces se puede secar al vacío con el fin de remover el solvente y dejar que precursor de metal catalítico cubra la superficie del soporte. La reducción subsiguiente puede reducir el material catalítico a su estado metálico u otro estado de oxidación y puede disociar el metal de su anión o catión empleado para convertir el metal en soluble. En la mayoría de los casos, el catalizador se puede reducir antes de usarlo. Después de la reducción subsiguiente, el catalizador se puede exponer a oxígeno para ser pasivado. Esta pasivación es bastante común en el estado de la técnica porque se desplazan catalizadores entre cámaras y se exponen a oxígeno para así pasivar al catalizador.

Luego de la activación y/o despasivación, el catalizador se puede exponer entonces a un compuesto de alcohol polihídrico en presencia de un agente reductor para formar un poliol. Por ejemplo, el compuesto de alcohol polihídrico puede tener n grupos hidroxilo y el poliol puede tener $n-1$ grupos hidroxilo. El compuesto de alcohol polihídrico puede incluir n grupos hidroxilo, en donde n oscila de 2 a 6 grupos hidroxilo. El compuesto de alcohol polihídrico puede ser un compuesto orgánico que contiene oxígeno como un C-3 triol. Algunos ejemplo compuestos de alcohol polihídrico incluyen, pero sin limitaciones, al glicerol. Otro ejemplo de los compuestos de alcohol polihídrico utilizados puede ser el sorbitol.

De acuerdo con modalidades ejemplares, el depósito 12 se puede configurar como un reactor y el conducto 16 se puede configurar para proporcionar un compuesto de alcohol polihídrico al catalizador 14 que está en el depósito 12. El compuesto de alcohol polihídrico se puede proporcionar a este catalizador con el fin de hidrogenolizar el compuesto de alcohol polihídrico para formar un poliol que tiene un grupo hidroxilo menos. Por ejemplo, el glicerol puede ser el compuesto de alcohol polihídrico proporcionado al depósito 12 que tiene un catalizador 14 en su interior y este compuesto de alcohol polihídrico puede entrar en contacto con el catalizador y formar propilenglicol, por ejemplo. La preparación de catalizadores

como se acaba de describir puede comportar una mayor eficiencia con respecto a esta reacción de hidrogenólisis.

Este compuesto de alcohol polihídrico puede ser una solución acuosa que contiene tanto como 90% de agua, por ejemplo. De acuerdo con otras modalidades ejemplares, la corriente de reactante 16 puede contener tanto como 55% de agua y/o cerca de 45% de compuesto de alcohol polihídrico. Esta corriente de reactante puede no contener un compuesto básico de acuerdo con modalidades ejemplares.

El pH de la corriente de reactante 16 puede ser menor de 7,0, por ejemplo. La corriente de reactante 16 puede constituir la mayoría de la fase líquida en el interior del reactor 12. La corriente de reactante 16 también puede incluir un agente reductor como, por ejemplo, H_2 . La corriente de reactante 16 puede estar en comunicación fluida con el reactor 12 y con ello la mezcla reactante 16 se puede exponer al catalizador 14 en el interior del reactor 12. De acuerdo con modalidades ejemplares, un porcentaje molar del agente reductor al compuesto polihídrico dentro de la corriente de reactante 16 puede ser de por lo menos cerca de 35% de compuesto polihídrico.

Ejemplo 1: Preparación del catalizador de Ni/Re.

Dos muestras de catalizadores se pueden preparar usando 5% de Ni 0,7% de Re impregnado sobre extrudato de carbono Norit ROX 0,8. Las muestras se pueden reducir a las siguientes temperaturas: 265°C (catalizador M), 290°C (catalizador D), 320°C (catalizador E) bajo un flujo de H_2 y pasivar. Cada catalizador puede ser examinado individualmente cargándolo dentro de un reactor de lecho de goteo corriente abajo. Los catalizadores D y E pueden ser activados elevando la temperatura del reactor 2°C/min a 320°C mientras fluyen a 4% (v/v) H_2 en mezcla N_2 a 250 sccm y cuando se alcanza la temperatura se aumenta la concentración de H_2 a 100% y se mantiene 2 h. La temperatura del reactor se puede bajar a 190°C, la velocidad de flujo del gas se puede aumentar a 450 sccm y elevar la presión a 1200 psig. La alimentación del glicerol (~40 p% glicerol, 2.1 p% NaOH) se puede introducir al reactor a una tasa de 1,7 LHSV (40 mL/min).

El rendimiento de los dos catalizadores se muestra en la Fig. 2. La muestra reducida a la temperatura más baja demostró mayor actividad, como lo demuestra por la conversión a glicerol, que la muestra reducida a la temperatura más alta.

Ejemplo 2. Catalizador de Ni/Re en condiciones del lote

Se pueden preparar dos muestras de catalizadores usando 5%Ni/0,7%Re impregnado sobre extrudato de carbono Norit ROX 0,8. Las muestras se pueden reducir a las siguientes temperaturas: 265°C (catalizador M) y 290°C (catalizador G), bajo un flujo de H_2 y pasivar. Cada catalizador puede ser examinado individualmente cargándolo dentro de un reactor de lecho de goteo corriente abajo. Los catalizadores G y M pueden ser activados elevando la temperatura del

reactor 1,5°C/min hasta una temperatura deseada mientras que fluye H₂ a 250 sccm y se mantiene durante 2 h. La temperatura del reactor se puede bajar a 190°C, la velocidad de flujo del gas se puede aumentar a 450 sccm y elevar la presión a 1200 psig. La alimentación del glicerol (~40 p% glicerol, 2,1 p% NaOH) se puede introducir al reactor a una tasa de 1,7 LHSV (40 mL/min). Se pueden probar dos temperaturas de despasivación para G, 290 y 210°C. El catalizador M puede ser despasivado a 210°C. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2 que aparecen más adelante.

Ejemplo 3. Catalizador Co/Pd/Re

Se pueden preparar tres muestras de catalizadores a una carga de metal de 2,5%Co, 0,4% Pd y 2,4% Re sobre extrudato Norit ROX 0,8. Los catalizadores se pueden reducir a las siguientes temperaturas: 260°C (catalizador J), 290°C (catalizador K) y 320°C (catalizador L) durante 3 h y pasivar. Cada catalizador puede ser examinado individualmente cargándolo dentro de un reactor de lecho de goteo corriente abajo. Los catalizadores pueden ser activados elevando la temperatura del reactor 1,5°C/min a 210°C mientras fluye H₂ a 250 sccm y mantener durante 2 h. La temperatura del reactor se puede bajar a 190°C, la velocidad de flujo del gas se puede aumentar a 450 sccm y elevar la presión a 1200 psig. La alimentación del glicerol (~40 p% glicerol, 2,1 p% NaOH) se puede introducir en el reactor a una tasa de 1,7 LHSV (40 mL/min). Los datos de las tres corridas se muestran en la Tabla 3 más adelante y se ilustran gráficamente en la Fig.

Tabla 1. Catalizadores M y G

Condiciones del sistema		F89-1			F89-2			F89-3			F65-1			F65-2			F65-3			F64-1			F64-2G			F64-G3		
		Catalizador M T reducción = 265°C T despasivación = 210°C									Catalizador G T reducción = 290°C T despasivación = 210°C									Catalizador G T reducción = 290°C T despasivación = 290°C								
Horas en la corriente		24:15	48:06	75:40	23:34	47:25	143:14	70:40	114:30	143:36																		
Temperatura del lecho cat. (°C)		190	190	190	190	190	190	190	190	190																		
Presión del sistema		1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200																		
Tasa de alimentación liq. (mL/h)		50	50	50	50	50	50	50	50	50																		
Concentración alim. glicerol (p%)		34,23	34,23	34,23	39,96	39,96	39,96	39,96	39,96	39,96																		
Concentración alim. NaOH (p%)		2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10																		
Cociente molar alim. H ₂ /Glicerol		5	5	5	5	5	5	5	5	5																		
Velocidad de flujo H ₂ (sccm)		454	454	454	454	454	454	454	454	454																		
Recuperación p%		97,16	99,23	98,17	98,335	97,720	96,854	97,19	91,46	98,90																		
Recuperación carbono %		97,94	105,58	101,27	91,552	93,731	93,779	95,75	87,46	95,15																		
Conversión glicerol (× diferencia)		0,92	0,90	0,90	0,950	0,947	0,947	0,86	0,86	0,85																		
Selectividades																												
Selectividad molar PG C		0,934	0,929	0,935	0,890	0,895	0,900	0,93	0,93	0,93																		
Selectividad molar lactato C		0,018	0,016	0,017	0,034	0,030	0,029	0,02	0,02	0,02																		
Selectividad molar EG C		0,032	0,031	0,032	0,033	0,033	0,033	0,03	0,03	0,03																		
Selectividad molar metanol C		0,011	0,015	0,009	0,015	0,017	0,014	0,01	0,01	0,01																		
Selectividad molar etanol C		0,003	0,003	0,003	0,010	0,009	0,010	0,00	0,00	0,00																		
Selectividad molar propanol C(1-2)		0,002	0,005	0,004																								
LHSV (cc alim./cc cat./h)		1,67	1,67	1,67																								
WHSV (g glic./g cat./h)		1,51	1,51	1,52																								
Producido espacio tiempo (g PG/cc cat./h)		0,44	0,47	0,45																								

13

Tabla 2. Catalizador G

Condiciones del sistema								
	F65-1	F65-2	F65-3	F65-4	F65-5	F65-6	F65-19	
Horas en la corriente	23,6	47,4	143,2	167,6	191,7	240,9	744,4	
Temperatura del lecho cat. (°C)	190	190	190	190	190	190	190	
Presión del sistema	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	
Tasa de alimentación líq. (mL/h)	50	50	50	50	50	50	50	
Concentración alim. glicerol (p%)	39,96	39,96	39,96	39,96	40,20	40,20	39,30	
Concentración alim. NaOH (p%)	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	
Cociente molar alim. H ₂ /Glicerol	5	5	5	5	5	5	5	
Velocidad de flujo H ₂ (sccm)	454	454	454	454	454	454	454	
Recuperación p%	98,335	97,720	96,854	97,674	98,621	97,218	98,500	
Recuperación carbono %	91,552	93,731	93,779	93,774	93,417	94,184	96,352	
Conversión glicerol (× diferencia)	0,950	0,947	0,947	0,946	0,946	0,944	0,851	
Selectividades								
Selectividad molar PG C	0,890	0,895	0,900	0,901	0,897	0,904	0,903	
Selectividad molar lactato C	0,034	0,030	0,029	0,027	0,026	0,026	0,027	
Selectividad molar EG C	0,033	0,033	0,033	0,034	0,034	0,034	0,031	
Selectividad molar metanol C	0,015	0,017	0,014	0,013	0,017	0,014	0,015	
Selectividad molar etanol C	0,010	0,003	0,010	0,010	0,009	0,008	0,009	

14

Tabla 3. Catalizadores K, L y J (UOP L se redujo a 320 °C, UOP K se redujo a 290 °C y UOP J se redujo a: °C; cada catalizador fue despasivado a 210 °C)

Condiciones del sistema			F72-1	F72-2	F74-1	F74-2	F83-1	F83-2
2,5% Co + 45% Pd + 2,3% Re en ROX 0.8								
			UOP L		UOP K		UOP J	
Horas en la corriente			23:90	47:23	24:09	48:01	3:47	24:08
Temperatura del lecho cat. (°C)			190	190	190	190	190	190
Presión del sistema			1200	1200	1200	1200	1200	1200
Tasa de alimentación líq. (mL/h)			50	50	50	50	50	50
Concentración alim. glicerol (p%)			34,70	34,70	34,70	34,70	35,64	42,73
Concentración alim. NaOH (p%)			2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10
Cociente molar alim. H ₂ /Glicerol			5	5	5	5	5	5
Velocidad de flujo H ₂ (sccm)			450	450	450	450	450	450
Recuperación p%			97,55	96,82	98,14	98,36	97,55	101,19
Recuperación carbono %			93,83	96,57	98,88	98,26	97,58	99,22
Conversión glicerol (× diferencia)			0,93	0,94	0,90	0,92	0,68	0,79
LHSV (cc alim./cc cat./h)			1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67
WHSV (g glic./g cat./h)			1,48	1,48	1,49	1,49	1,52	1,83
Producido espacio tiempo (g PG/cc cat./h)			0,43	0,44	0,44	0,45	0,43	0,48
Selectividades								
Selectividad molar PG C			0,992	0,915	0,930	0,927	0,929	0,926
Selectividad molar lactato C			0,023	0,024	0,018	0,018	0,016	0,018
Selectividad molar EG C			0,031	0,031	0,030	0,032	0,030	0,031
Selectividad molar metanol C			0,010	0,012	0,015	0,013	0,014	0,011
Selectividad molar etanol C			0,005	0,005	0,003	0,002	0,002	0,006
Selectividad molar propanol C(1-2)			0,0021	0,0037	0,0021	0,0011	0,006	0,001

15

16

De conformidad con los procesos aquí descritos se pueden preparar dos catalizadores; catalizadores H (2,20% Co, 0,47% Pd, 2,39% Re sobre ROX) y I (2,83% Co, 0,45% Pd, 2,36% Re sobre ROX) como se representa en la Tabla 4 a continuación. La Tabla 4 y la Fig. 4 demuestran los datos adquiridos utilizando estos catalizadores preparados de acuerdo con los métodos indicados.

Tabla 4: Catalizador H y I.

Condiciones del sistema	F90-3	F91-2	F91-3	F93-2
Catalizador	UOP H	UOP H	UOP H	UOP I
Reducción	210°C	JFW 320°C, 210°C		JFW 320°C, 210°C
Horas en la corriente	25:16	45:19	69:57	24:10
Temperatura del lecho cat. (°C)	190	190	190	190
Presión del sistema	1200	1200	1200	1200
Tasa de alimentación líq. (mL/h)	50	50	50	50
Concentración alim. glicerol (p%)	34,28	34,28	34,28	34,23
Concentración alim. NaOH (p%)	2,10	2,10	2,10	2,10
Cociente molar alim. H ₂ /Glicerol	5	5	5	5
Velocidad de flujo H ₂ (sccm)	450	450	450	450
Recuperación p%	97,55	96,82	98,14	98,36
Recuperación carbono %	93,83	96,57	98,88	98,26
Conversión glicerol (× diferencia)	0,93	0,94	0,90	0,92
LHSV (cc alim./cc cat./h)	1,67	1,67	1,67	1,67
WHSV (g glic./g cat./h)	1,48	1,48	1,49	1,49
Producido espacio tiempo (g PG/cc cat./h)	0,36	0,34	0,34	0,40
Selectividades				
Selectividad molar PG C	0,942	0,947	0,943	0,940
Selectividad molar lactato C	0,013	0,012	0,013	0,014
Selectividad molar EG C	0,029	0,029	0,029	0,031
Selectividad molar metanol C	0,010	0,008	0,010	0,015
Selectividad molar etanol C	0,002	0,003	0,003	0,000
Selectividad molar propanol C(1-2)	0,0018	0,0006	0,0012	0,0000

En lo que respecta a la siguiente Tabla 5, se pueden reducir doce catalizadores de hidrogenólisis (2,5% Co, 2,4% Re, 0,45% Pd sobre Norit ROX 0,8) y la preparación del catalizador se puede llevar a cabo en experimentos de reactor en lecho de goteo de conformidad con los parámetros que se dan a continuación.

2

Tabla 5: La preparación del catalizador Parámetros

Expt #	Max Temp °C	Hold Time, hrs	mol% H2	Inlet Moisture	Ramp	Passivation	nb#	PNNL 59260-	Run
1	290	3	15	0	standard	standard	32895-40	-36-40	F114
2	290	12	15	0	standard	standard	32895-41	-36-41	F115
3	320	3	15	0	standard	standard	32895-42	-36-42	F102
4	320	12	15	0	standard	standard	32895-43	-36-43	
5	350	3	15	0	standard	standard	32895-49	-36-49	F117
6	350	12	15	0	standard	standard	32895-50	-36-50	F113
7	320	3	5	0	standard	standard	32895-51	-36-51	F122
8	320	3	50	0	standard	standard	32895-52	-36-52	F126
9	320	3	15	2 mol%	standard	standard	32895-53	-36-53	F106
10	320	3	15	0	N2 hold at 350°C, 3h	standard	32895-54	-36-54	F119
11	320	3	15	0	standard	250°F exotherm	32895-55	-36-55	F121
12	320	3	15	0	standard	standard	32895-56	-36-56	F108

Cada catalizador se puede reducir primero y luego pasivar. Como parte del ejemplo, una muestra seca de 30 cc de catalizador que contiene 2,5% Co, 0,45% Pd y 2,4% Re sobre extrudato Norit ROX 0,8 se puede cargar dentro de un reactor de lecho de goteo corriente abajo. Se puede iniciar un flujo de H₂ gaseoso de 250 sccm y despasivar el catalizador elevando la temperatura del reactor 1,5 °C/min a 210 °C, por ejemplo. La temperatura se puede mantener durante 12 h y luego enfriar durante 1 h a 190°C. La velocidad de flujo del gas se puede aumentar entonces a 450 sccm y aumentar la presión a 1200 psig.

La materia prima de glicerol (~40 p% glicerol, 1,0 p% NaOH) se puede alimentar en el reactor a una tasa de 1.2 LHSV (35 mL/h). En algunos de los casos, se puede añadir agua durante la despasivación para simular el recambio del agua. Típicamente se pueden tomar muestras a 50 mL/h y 35 mL/h.

Tabla 6: Estudio de reducción

Exper.	Temp. máx.	Tiempo retención h	H ₂ mol %	Humedad entrada	Rampa	Pasivación	Nb#	PNL 59260	Corrida	35 mL/h		50 mL/h		% Conv. Cambio (35-50 mL/h)	% Conv. Cambio (35-50 mL/h)	35 mL/h	50 mL/h
										Conv. Glic. %	P.G. Sel %	Conv. Glic. % ^a	P.G. Sel % ^a			% Conv. Cambio (35-50 mL/h)	% Conv. Cambio (35-50 mL/h)
3	320	3	15	0	Estándar	Estándar	32895-42	-36-42	F102	91	94	72	94	-20,9	0,0	85,5	67,7
5	350	3	15	0	Estándar	Estándar	32895-49	-36-49	F117	91	94	-	-	-	-	85,5	-
10	320	3	15	0	N2 ret. A 350° (3h)	Estándar	32895-54	-36-54	F119	91	93	86	92	-5,5	-1,1	84,6	79,1
9	320	3	15	2 mol%	Estándar	Estándar	32895-53	-36-53	F106	90	95	80	94	-11,1	-1,1	85,5	75,2
11	320	3	15	0	Estándar	250°F Exoterma	32895-55	-36-55	F121	90	95	83	94	-7,8	-1,1	85,5	78,0
12	320	3	15	0	Estándar	Estándar	32895-56	-36-56	F108	88	94	81	93	-8,0	-1,1	82,7	75,3
8	320	3	50	0	Estándar	Estándar	32895-52	-36-52	F126	87	93	70	92	-19,5	-1,1	80,9	64,4
4	320	12	15	0	Estándar	Estándar	32895-43	-36-43	F127	86	94	82	93	-4,7	-1,1	80,8	76,3
1	290	3	15	0	Estándar	Estándar	32895-40	-36-40	F114	85	95	-	-	-	-	80,8	-
2	290	12	15	0	Estándar	Estándar	32895-41	-36-41	F115	83	94	-	-	-	-	78,0	-
7	320	3	5	0	Estándar	Estándar	32895-51	-36-51	F122	79	95	75	95	-5,1	0,0	75,1	71,3
6	350	12	15	0	Estándar	Estándar	32895-50	-36-50	F113	73	95	65	94	-11,0	-1,1	69,4	61,1
^a La corrida de 50 mL/h F102 se realizó con un cociente hidrógeno a glicerol de 3,5 y no de 5 como todas las demás																	

Nota: Todas las reducciones se hicieron usando una rampa de 1,5°C/min bajo 15 % H₂ a menos que se anote lo contrario. ^a 2 mol% H₂O (simulación de recambio de agua 350 °C N₂ calcinación antes de reducción; ^c 121°C exoterma durante la pasivación; ^d 5% H₂; ^e 50% H₂.

18

Tabla 7: Catalizador a tasa de alimentación de 35 mL/hr

	290°C			350°C			320°C					
	3 h	12 h	3 h	12 h	3 h	12 h	3 h	3 h ^a	3 h ^b	3 h ^c	3 h ^d	3 h ^e
Condiciones del sistema												
Catalizador UOP 32895	F114-4	F115-4	F117-4	F113-1	F102-2	F108-1	F106-2	F119-2	F121-3	F122-2	F126-2	F127-1
2,5% Co + 4,5% Pd + 2,37% Re sobre ROX 0,8	-40	-41	-49	-50	-42	-56	-53	-54	-55	-51	-52	-43
Horas en la corriente	42,8	81,1	24,6	62,9	498,2	66,2	43,1	72,1	22,0	7,7	64,2	20,2
Temperatura del lecho cat. (°C)	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
Presión del sistema	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Tasa de alimentación liq. (mL/h)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Concentración alim. glicerol p%	36,16	39,34	39,81	34,05	38,71	40,31	40,25	38,01	39,43	39,42	38,33	38,90
Concentración alim. NaOH (p%)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Cociente molar alim. H ₂ /Glicerol	5	5	5	5	5	5	10	5	5	5	5	5
Velocidad de flujo H ₂ (sccm)	317	317	317	317	318	318	636	317	317	317	317	317
Recuperación p%	97,71	99,06	98,61	97,48	97,49	96,57	97,41	97,92	98,44	98,75	99,14	98,95
Recuperación carbono %	103,48	87,44	94,52	107,49	94,51	86,23	97,16	98,27	95,80	95,63	94,83	103,26
LHSV (cc alim./cc cat./h)	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17
WHSV (g glic./g cat./h)	1,08	1,18	1,21	1,01	1,15	1,20	1,19	1,15	1,11	1,20	1,12	1,16
Prod. esp. tiempo (g PG/cc cat./h)	0,34	0,30	0,34	0,28	0,34	0,30	0,36	0,34	0,34	0,30	0,31	0,35
Conversión glicerol (× diferencia)	0,88	0,88	0,91	0,73	0,91	0,88	0,90	0,91	0,90	0,79	0,87	0,86
Selectividades												
Selectividad molar PG C	0,94	0,94	0,94	0,95	0,94	0,94	0,95	0,93	0,95	0,95	0,93	0,938
Selectividad molar EG C	0,030	0,030	0,030	0,030	0,029	0,033	0,033	0,029	0,030	0,029	0,028	0,030
Selectividad molar lactato	0,013	0,011	0,012	0,011	0,015	0,014	0,014	0,014	0,012	0,012	0,019	0,013
Selectividad molar glicerato C	0,0006	0,0005	0,0006	0,0001	0,0004	0,0002	0,0003	0,0004	0,0004	0,0008	0,0005	0,0001
Selectividad molar glucolato C	0,0005	0,0002	0,0007	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0003	0,0004	0,0004	0,0002	0,0005
Selectividad molar formato C	0,0012	0,0011	0,0025	0,0007	0,0000	0,0000	0,0000	0,0007	0,0022	0,0009	0,0013	0,0020
Selectividad molar propanediol C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010
Selectividad molar metanol C	0,01	0,01	0,013	0,0103	0,008	0,010	0,003	0,018	0,007	0,006	0,014	0,0112
Selectividad molar etanol C	0,00	0,00	0,001	0,0009	0,003	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,004	0,002
Selectividad molar propanol C-1	0,00	0,00	0,001	0,0008	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,002	0,000	0,001
Selectividad molar propanol C-2	0,00	0,00	0,003	0,0009	0,0023	0,0020	0,0031	0,002	0,001	0,001	0,004	0,002

Todas las reducciones se hicieron usando una rampa 1,5°C/min bajo 15 % H₂ a menos que se diga lo contrario. ^a 2 mol% H₂O (simula recambio de agua); ^b 350°C N₂ calcinación antes de reducción; ^c 121°C exoterma durante pasivación; ^d 5% H₂; ^e 50% H₂

19

Tabla 8: Catalizador a velocidad de alimentación de 50 mL/hr

	290°C			350°C			320°C					
	3 h	12 h	3 h	12 h	3 h	12 h	3 h ^a	3 h ^b	3 h ^c	3 h ^d	3 h ^e	12 h
Condiciones del sistema												
Catalizador UOP 32895	F114-4	F115-4	F117-4	F113-1	F102-2	F108-1	F106-2	F119-2	F121-3	F122-2	F126-2	F127-1
	-40	-41	-49	-50	-42	-56	-53	-54	-55	-51	-52	-43
2,5% Co + 0,45% Pd + 2,37% Re sobre ROX 0,8												
Horas en la corriente				90,1	739,2	89,3	66,2	96,2	51,0	49,4	117,3	43,7
Temperatura del lecho cat. (°C)				190	190	190	190	190	190	190	190	190
Presión del sistema				1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Tasa de alimentación líq. (mL/h)				50	50	50	50	50	50	50	50	50
Concentración alim. glicerol p%				34,42	40,25	40,31	40,25	38,01	39,43	39,42	38,33	38,90
Concentración alim. NaOH (p%)				1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Cociente molar alim. H ₂ /Glicerol				5	5	5	10	5	5	5	5	5
Velocidad de flujo H ₂ (sccm)				454	318	454	454	454	454	317	454	454
Recuperación p%				97,53	97,00	98,20	98,02	98,60	97,29	97,93	98,40	98,96
Recuperación carbono %				105,34	93,76	97,52	93,68	98,76	97,18	98,83	99,66	95,91
LHSV (cc alim./cc cat./h)				1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67
WHSV (g glic./g cat./h)				1,59	1,71	1,71	1,70	1,64	1,58	1,71	1,60	1,65
Prod. esp. tiempo (g PG/cc cat./h)				0,38	0,38	0,45	0,43	0,46	0,46	0,43	0,38	0,44
Conversión glicerol (× diferencia)				0,65	0,717	0,807	0,797	0,86	0,83	0,75	0,70	0,82
Selectividades												
Selectividad molar PG C				0,94	0,936	0,932	0,94	0,92	0,95	0,95	0,92	0,93
Selectividad molar EG C				0,029	0,031	0,034	0,034	0,030	0,030	0,029	0,028	0,030
Selectividad molar lactato				0,010	0,017	0,016	0,012	0,013	0,010	0,012	0,020	0,014
Selectividad molar glicerato C				0,0002	0,0004	0,0003	0,0002	0,0004	0,0003	0,0005	0,0005	0,000
Selectividad molar glucolato C				0,0000	0,0000	0,0006	0,0000	0,0000	0,0003	0,0005	0,0005	0,001
Selectividad molar formato C				0,0005	0,0000	0,0010	0,0000	0,0000	0,0011	0,0017	0,0038	0,003
Selectividad molar propanediol C				0,0000	0,0000	0,0020	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0008	0,000
Selectividad molar metanol C				0,0198	0,009	0,009	0,014	0,031	0,008	0,004	0,017	0,014
Selectividad molar etanol C				0,0017	0,003	0,002	0,000	0,002	0,002	0,001	0,006	0,004
Selectividad molar propanol C-1				0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Selectividad molar propanol C-2				0,0018	0,0034	0,0031	0,0022	0,002	0,002	0,001	0,005	0,003

Todas las reducciones se hicieron usando una rampa 1,5°C/min bajo 15 % H₂ a menos que se diga lo contrario. ^a 2 mol% H₂O (simula recambio de agua); ^b 350°C N₂ calcinación antes de reducción; ^c 121°C exoterma durante pasivación; ^d 5% H₂; ^e 50% H₂

21

La concentración del gas de reducción a 5, 15 y 50 mol% de hidrógeno en inerte como N_2 se puede variar. En cada caso una alícuota de catalizador se puede reducir a 320°C durante 3 horas. Comparando el rendimiento de la serie de pruebas de la Figura 5, la concentración inicial de 15 mol % parece dar la más alta actividad para las condiciones examinadas. Los resultados de las corridas F122 y F126 pueden indicar que usar una concentración de hidrógeno de 5 mol% o 50 mol% durante la reducción puede tener un impacto sobre la actividad del catalizador. A la velocidad espacial de líquido de 50 mL/hr la diferencia de rendimiento entre la reducción inicial de 15% y la de 50% de hidrógeno puede ser casi de 12 puntos porcentuales. Aunque 15 mol% de hidrógeno parecen dar el catalizador más activo durante la reducción, no impediría el uso de un gradiente de hidrógeno durante la reducción para acelerar todavía más el proceso. Los efectos de la concentración de hidrógeno durante la reducción sobre el rendimiento se presentan gráficamente en la Fig. 5.

Los perfiles de temperatura se muestran en la Figura 6. La reducción de 5mol% de hidrógeno parece quedarse atrás cuando la reacción se lleva a cabo a 35 mL/hr de alimentación del glicerol, en tanto que las pruebas de reducción de hidrógeno de 50mol% parecen estar ligeramente delante de la corrida de 15mol%, pero es prácticamente equivalente. A una velocidad de alimentación de 50 mL/hr, el perfil del lecho para 15mol% parece un pico más alto durante un tiempo más largo que la prueba de 50mol%, la cual parece ser similar a la prueba de 5mol%. Los efectos de la reducción de la concentración de hidrógeno sobre el perfil de temperatura del lecho de reacción se muestran gráficamente en la Fig. 6.

La temperatura y la duración del tiempo de retención de la preparación del catalizador se pueden variar en catalizadores que todos se redujeron bajo 15 mol% de hidrógeno en inerte. Cada una de estas pruebas se puede llevar a cabo en condiciones iniciales a 35mL/hr de materia prima de glicerol, en tanto que algunas también se pueden llevar a cabo a 50 mL/hr.

Los resultados de la prueba se pueden ver en la Figura 7. De nuevo, las diferencias primarias entre rendimientos de catalizadores se expresaron en la

N

conversión de glicerol únicamente. La selectividad al propilenglicol pareció en su mayor parte insensible a las diversas condiciones de prueba de reducción. Los efectos de la reducción de la temperatura y la duración sobre el rendimiento se muestran gráficamente en la Fig. 7.

Los perfiles de temperatura del lecho de estas pruebas se muestran en la Figura 8. Parecen tener una buena tendencia contra los datos y el análisis de conversión del glicerol. Las variaciones de la localización aparente de la exoterma se deben a diferencias en la ubicación del lecho del catalizador en el reactor, y no a cambios de actividad. Los efectos de la temperatura y la duración de la reducción sobre el perfil de temperatura del lecho se muestran gráficamente en la Fig. 8.

Las preparaciones también se pueden obtener a 320°C, durante 3h, con 15 mol% de hidrógeno para la preparación del catalizador 2,5% Co, 0,45% Pd y 2,4% Re. El efecto de la calcinación del nitrógeno sobre el rendimiento se muestra gráficamente en la Fig. 9. El efecto del recambio de agua (simulado) durante la reducción sobre el rendimiento se muestra gráficamente en la Fig. 10.

Un catalizador se puede someter a una exoterma simulada de 121°C (250°F) durante el proceso de pasivación. La exoterma de pasivación puede ser la única diferencia entre el valor inicial de la preparación del catalizador y la manipulación. El efecto de la exoterma de la pasivación (simulado) sobre el rendimiento se muestra gráficamente en la Fig. 11.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de hidrogenólisis que comprende: proporcionar un reactor de hidrogenólisis que tiene un catalizador en su interior, en donde el catalizador comprende Re y uno o ambos de Co y Pd; exponer el catalizador a un agente reductor en ausencia de compuesto de alcohol polihídrico al tiempo que se mantiene una temperatura del catalizador por encima de 290°C; y poner en contacto el catalizador con el compuesto de alcohol polihídrico.
2. El proceso de la reivindicación 1 en donde el catalizador comprende Re, Co y Pd.

3. El proceso de la reivindicación 1 en donde la temperatura del catalizador se mantiene entre 290°C y 350°C.
4. El proceso de la reivindicación 1 en donde la temperatura del catalizador se mantiene entre 290°C y 320°C.
5. El proceso de la reivindicación 1 en donde la exposición comprende elevar la temperatura de una primera temperatura a por lo menos cerca de 290°C a una tasa de menos de cerca de 1,5°C/min, en donde la primera temperatura es menor de 290°C.
6. El proceso de la reivindicación 1 en donde la temperatura se mantiene durante menos de cerca de 12 horas.
7. El proceso de la reivindicación 1 en donde la temperatura se mantiene durante de cerca de 3 horas a cerca de 12 horas.
8. El proceso de la reivindicación 1 en donde la atmósfera reductora comprende H₂ y un diluyente inerte.
9. El proceso de la reivindicación 1 en donde la temperatura del catalizador se mantiene por encima de 320°C.
10. El proceso de la reivindicación 9 en donde la atmósfera reductora comprende por lo menos cerca de 4 % H₂.
11. Un proceso de hidrogenólisis que comprende: proporcionar un catalizador pasivado al interior de un reactor; exponer el catalizador a una atmósfera reductora al tiempo que se mantiene el catalizador a una temperatura menor de 210°C; y poner en contacto el catalizador con el compuesto de alcohol polihídrico.
12. El proceso de la reivindicación 11 en donde el catalizador comprende uno o más de Ni, Re, Co y Pd.
13. El proceso de la reivindicación 12 en donde el catalizador comprende por lo menos cerca de 5 % Ni.
14. El proceso de la reivindicación 12 en donde el catalizador comprende por lo menos cerca de 0,7% Re.

24

15. El proceso de la reivindicación 14 en donde el catalizador comprende de entre cerca de 0,7% y cerca de 2,4% Re.
16. El proceso de la reivindicación 2 en donde la exposición comprende elevar la temperatura de una primera temperatura a por lo menos cerca de 210°C a una tasa de menos de cerca de 1,5°C/min , en donde la primera temperatura es menor de 210°C.
17. Un método de preparación de un catalizador de hidrogenólisis que comprende: exponer el catalizador a una primera atmósfera reductora al tiempo que se mantiene el catalizador a una primera temperatura para reducir por lo menos una porción del catalizador, en donde la primera temperatura es la más alta temperatura del catalizador durante la exposición; pasivar por lo menos la porción del catalizador; y despasivar la porción del catalizador en presencia de una segunda atmósfera reductora al tiempo que se mantiene la porción del catalizador a una segunda temperatura menor que la primera temperatura.
18. El método de la reivindicación 17 en donde la primera temperatura es de entre cerca de 265°C y cerca de 350°C.
19. El método de la reivindicación 17 en donde el catalizador comprende uno o ambos de Ni y Re.
20. El método de la reivindicación 17 en donde la primera temperatura es mayor de cerca de 320°C.
21. El método de la reivindicación 20 en donde la segunda temperatura es menor de cerca de 320°C.
22. El método de la reivindicación 21 en donde la despasivación comprende elevar la temperatura del catalizador a una tasa menor de cerca de 2°C/min hasta la segunda temperatura.
23. El método de la reivindicación 21 en donde la despasivación comprende elevar la temperatura del catalizador a una tasa menor de cerca de 1,5°C/min hasta la segunda temperatura.
24. El método de la reivindicación 21 en donde la segunda atmósfera reductora comprende tanto H₂ como N₂.

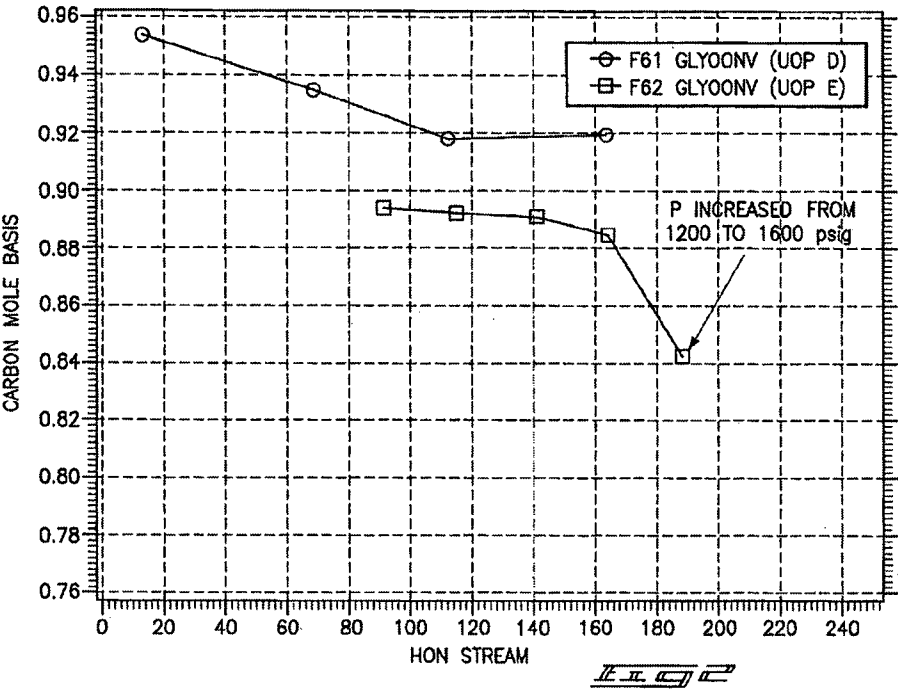
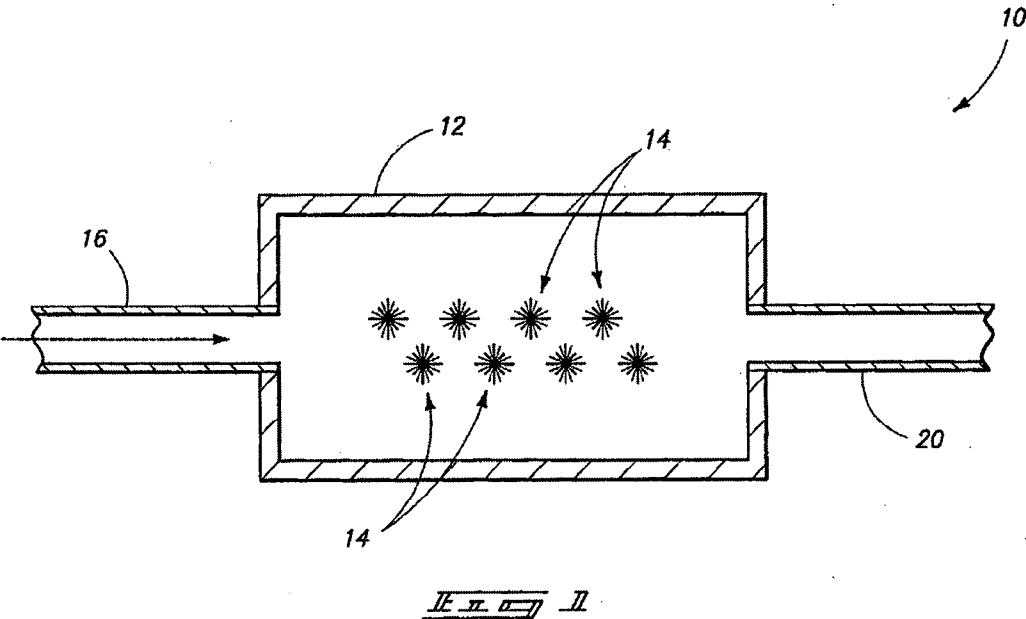


25. El método de la reivindicación 24 en donde la segunda atmósfera reductora es de por lo menos 5% H_2 .
26. El método de la reivindicación 24 en donde la segunda atmósfera reductora es menor de 50% H_2 .
27. El método de la reivindicación 24 en donde la segunda atmósfera reductora es de cerca de 5% a cerca de 50% H_2 .
28. El método de la reivindicación 24 en donde la segunda atmósfera reductora es de cerca de 15% a cerca de 50% H_2 .
29. El método de la reivindicación 17 en donde el catalizador comprende uno o ambos de Co, Pd y Re.
30. El método de la reivindicación 29 en donde la primera temperatura es mayor de cerca de 320°C.
31. El método de la reivindicación 29 en donde la segunda temperatura es menor de cerca de 210°C.
32. El método de la reivindicación 30 en donde la despasivación comprende elevar la temperatura del catalizador a una tasa menor de cerca de 1,5°C/min hasta la segunda temperatura.
33. Un método de preparación de un catalizador de hidrogenólisis que comprende: proporcionar un catalizador de hidrogenólisis de Co/Pd/Re o Ni/Re; y mantener el catalizador a una temperatura de por lo menos cerca de 280°C en presencia de una provisión continua de atmósfera inerte.
34. El método de la reivindicación 33 en donde el catalizador comprende Re y uno o más de Ni, Co y Pd.
35. El método de la reivindicación 33 en donde la temperatura es de por lo menos cerca de 350°C y se mantiene durante por lo menos cerca de 3 horas.
36. El método de la reivindicación 33 en donde la atmósfera inerte comprende N_2 .
37. El método de la reivindicación 33 que además comprende, después de mantener el catalizador, exponer el catalizador a un agente reductor para activar el catalizador.

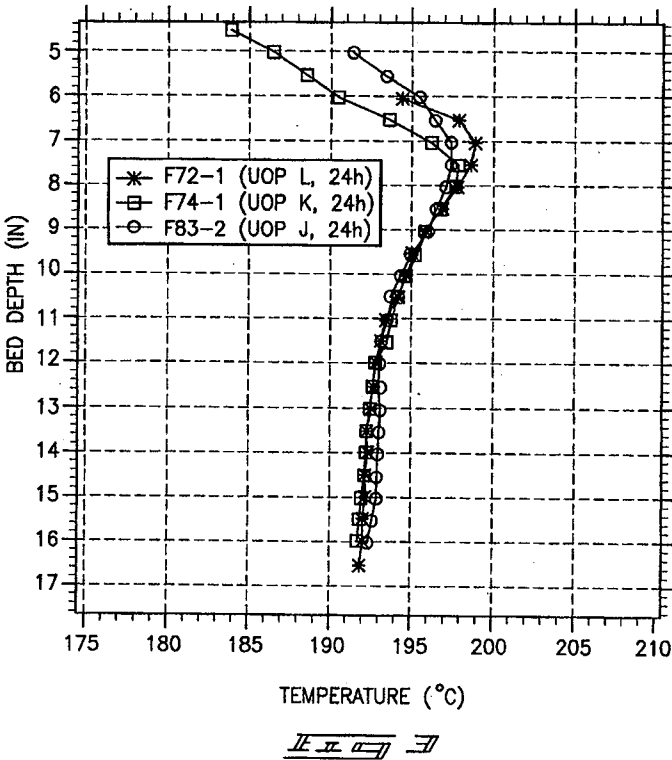
NS

Resumen

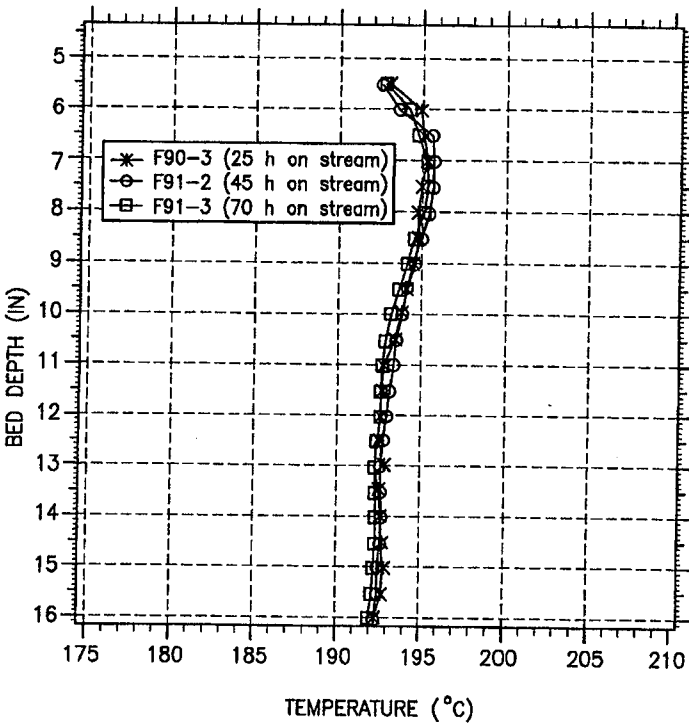
Se proporcionan procesos de hidrogenólisis que pueden incluir proporcionar un reactor de hidrogenólisis que tiene un catalizador en su interior. El catalizador se puede exponer a un agente reductor en ausencia de compuesto de alcohol polihídrico al tiempo que se mantiene una temperatura del catalizador por encima de 290°C. Los procesos de hidrogenólisis también pueden incluir proporcionar un catalizador pasivado en el interior de un reactor y exponer el catalizador a una atmósfera reductora al tiempo que se mantiene el catalizador a una temperatura menor de 210°C. Se proporcionan métodos de preparación de un catalizador de hidrogenólisis que puede incluir exponer el catalizador a una primera atmósfera reductora al tiempo que se mantiene el catalizador a una primera temperatura para reducir por lo menos una porción del catalizador. El método también puede incluir pasivar por lo menos la porción del catalizador y despasivar la porción del catalizador en presencia de una segunda atmósfera reductora al tiempo que se mantiene la porción del catalizador a una segunda temperatura menor que la primera temperatura.



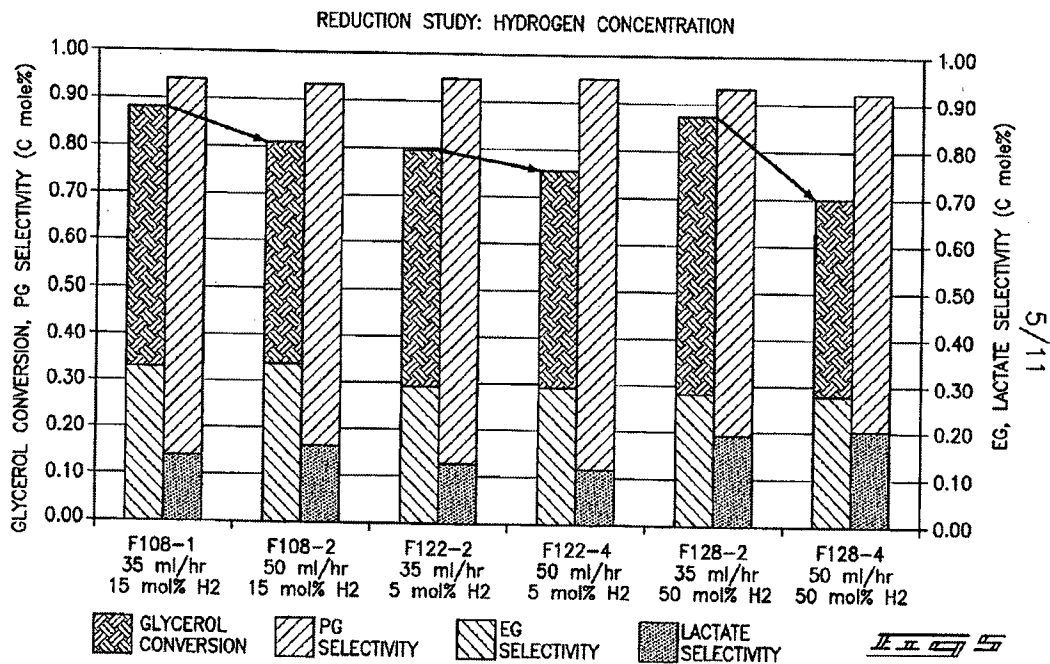
3/11



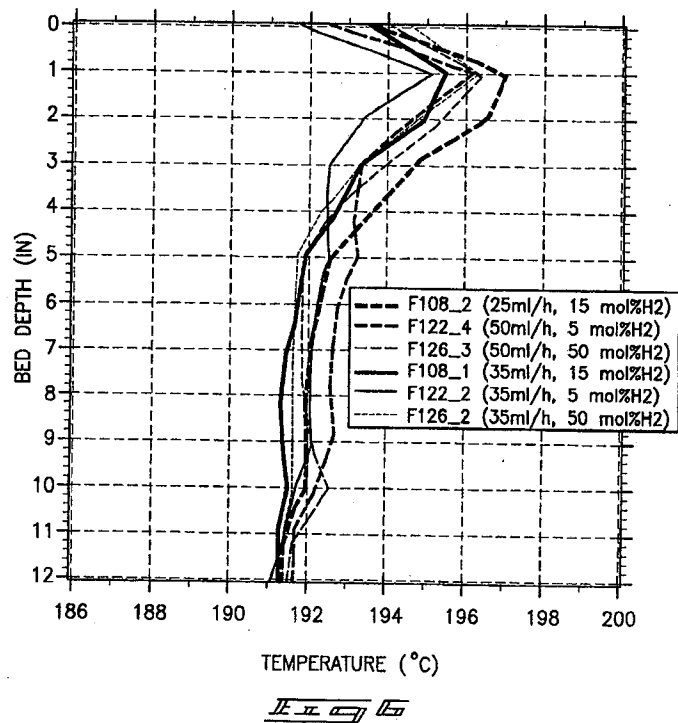
4/11



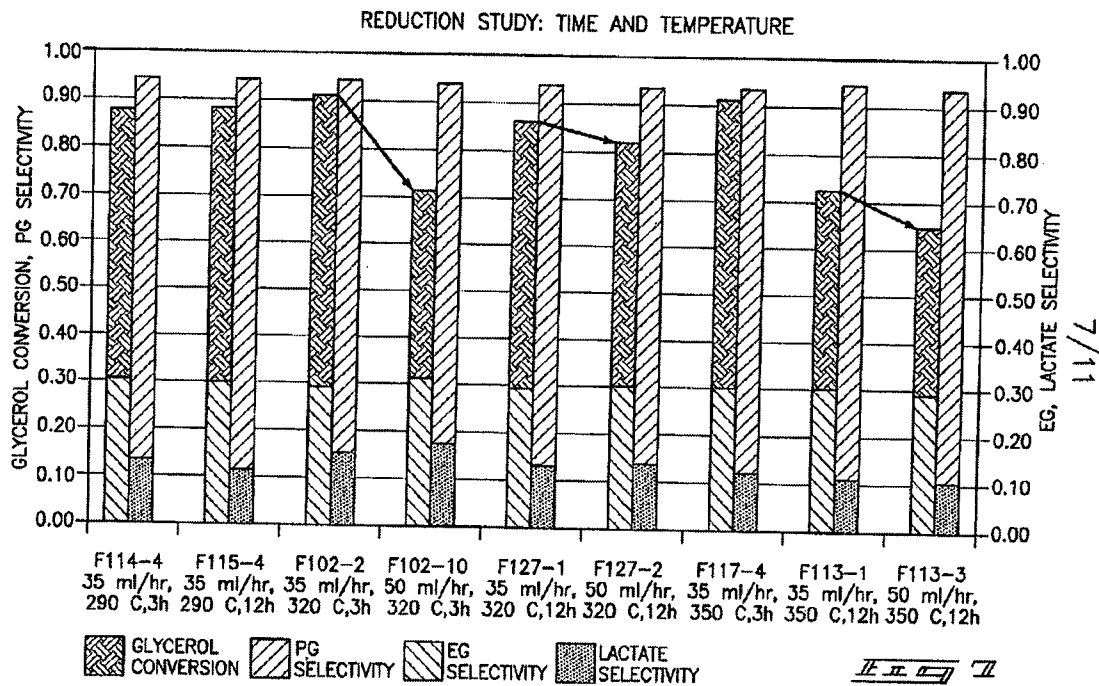
29



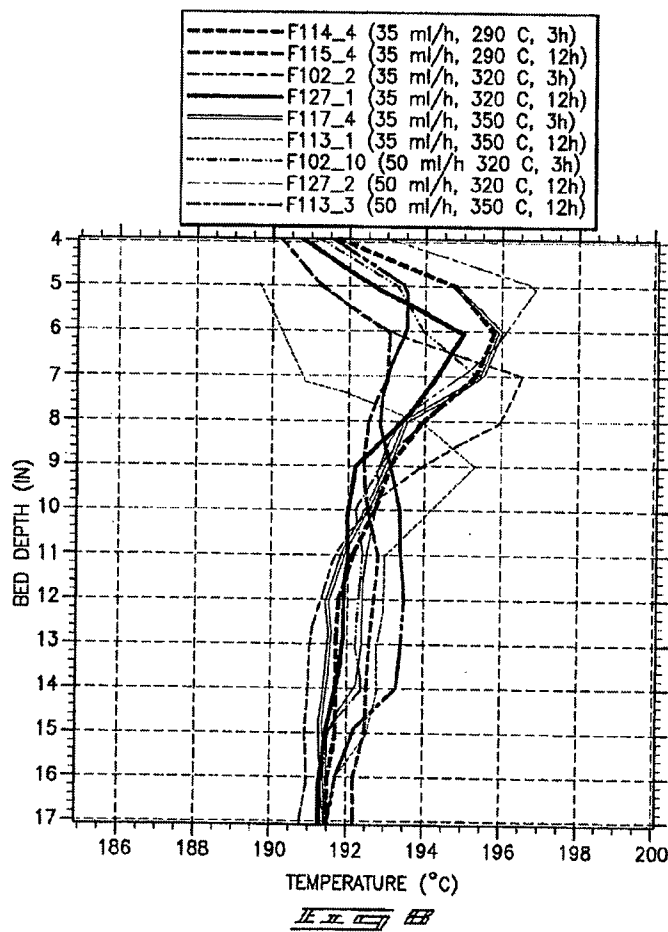
6/11



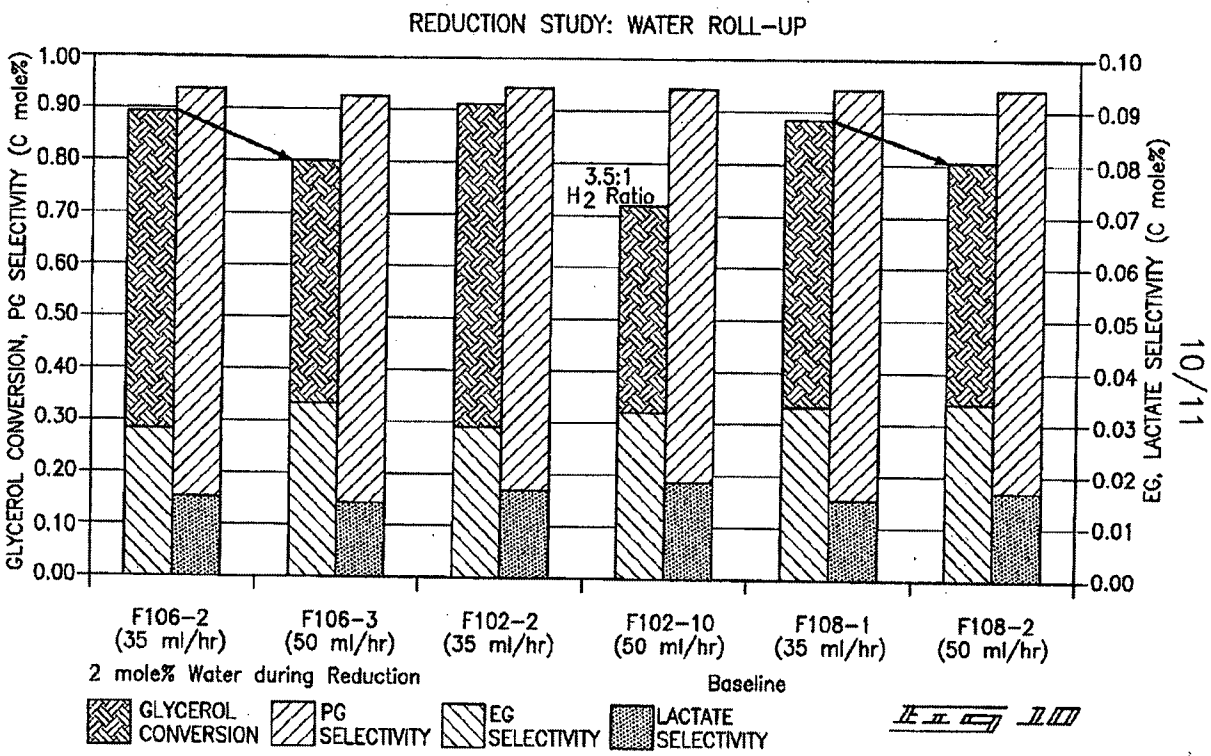
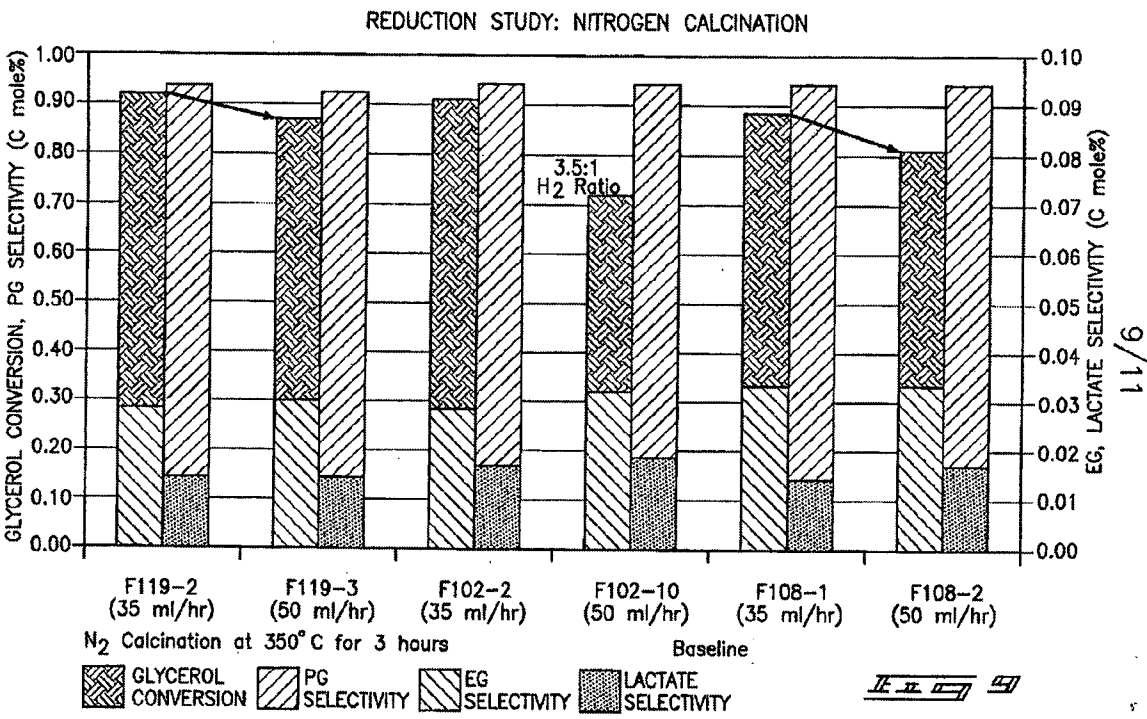
30

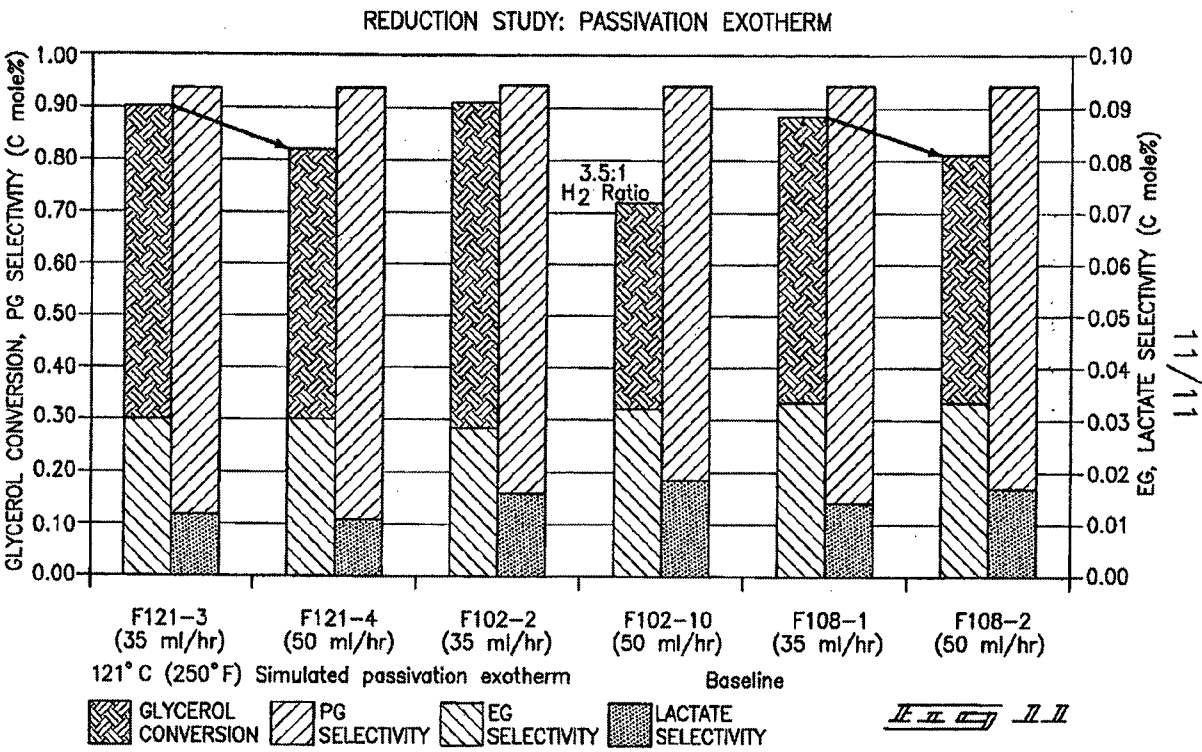


8/11



27





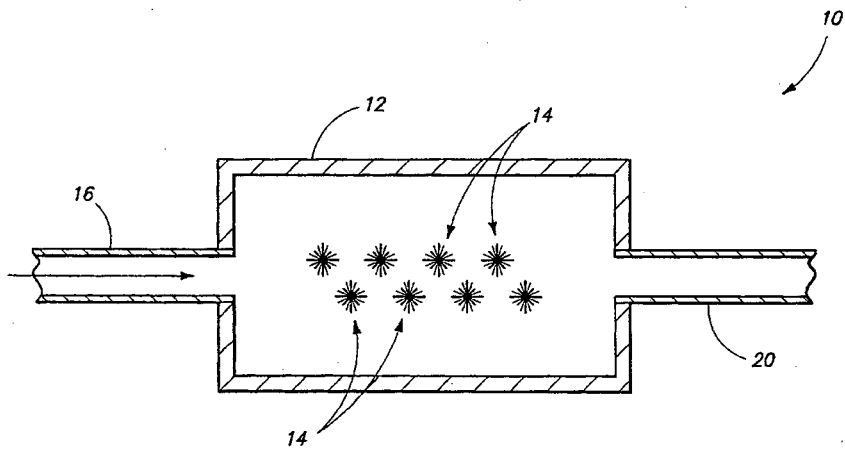


FIG. 11

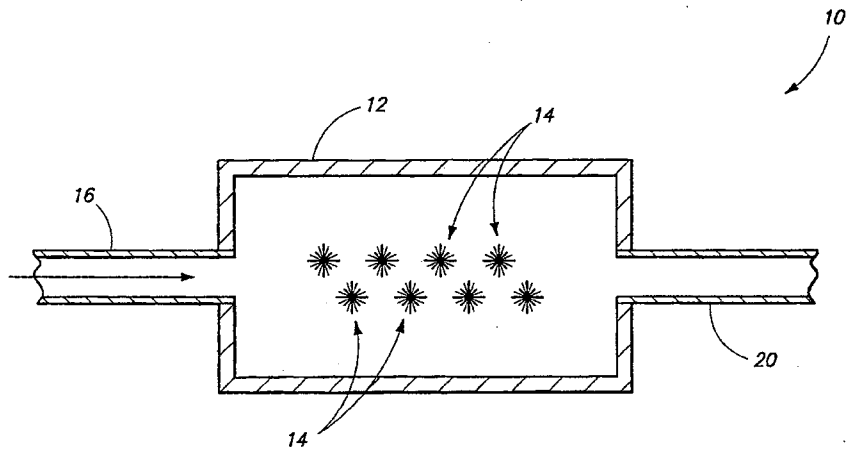


FIG. 1

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-139617- -00000-0000

Fecha: 2010-11-09 10:33:30 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 33

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	LISTA DE CHEQUEO ADMISIÓN A TRÁMITE – NUEVAS CREACIONES
---	--

PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD ☐ Art 33 Decisión 486/00

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

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

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

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



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
CASTILLO GRAU GERMAN
Apoderado(a) y/o Representante de
BATELLE MEMORIAL INSTITUTE

REFERENCIA	Radicación No.	10 139617
	Solicitud internacional	PCT/US2009/040695
	Fecha inicio fase nacional	16/11/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	15850

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.
2. El solicitante debe presentar un nuevo título que permita identificar la materia de la cual trata la solicitud, ya que el título relacionado no se encuentra con la precisión necesaria para identificar claramente el objeto de la solicitud de patente. (Regla 4.3 PCT, Art 26-27 D-486, Circular única 5.2.9)
3. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Continúa en la página siguiente...

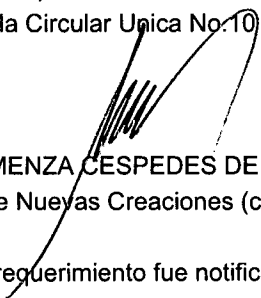


Continuación radicado No: 10 139617

36


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____
adpa11

03 DIC. 2010



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
CASTILLO GRAU GERMAN
Apoderado(a) y/o Representante de
BATELLE MEMORIAL INSTITUTE

REFERENCIA	Radicación No.	10 139617
	Solicitud internacional	PCT/US2009/040695
	Fecha inicio fase nacional	16/11/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	15851

Teniendo en cuenta que el capítulo reivindicatorio presentado excede de diez reivindicaciones, es necesario que cancele la tasa establecida por cada reivindicación adicional presentada, de conformidad con lo dispuesto en la resolución de tasas vigente para la fecha de presentación de la solicitud, so pena de que no sean tenidas en cuenta dentro del presente trámite administrativo.

En consecuencia, con fundamento en lo previsto por el artículo 12 del Código Contencioso Administrativo, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio atienda el requerimiento aquí señalado. Lo anterior, con el alcance que para tal efecto establece el artículo 13 de la misma codificación, respecto de las reivindicaciones adicionales.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 03 DIC. 2010
adpa11