

REPUBLICA DE COLOMBIA



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-011007- -00000-0000

Fecha: 2012-01-25 13:32:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 45

PATENTE DE INVENCION

EXPEDIENTE No. _____

Contiene los documentos relativos a la solicitud de Patente de:

Titulo: PROCESO Y SISTEMAS DE REACTORES
PARA CONVERTIR AZÚCARES Y
ALCOHOLES SACAROSOS.

Solicitante: VIRENT, INC.

De: MADISON, WISCONSIN, ESTADOS UNIDOS.

Apoderado: MAURICIO JARAMILLO C.

Bogotá, D.C., Enero de 2012

WF-4056

PE

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-011007- -00000-0000

FORMULARIO UNICC

Fecha: 2012-01-25 13:32:28
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR.NUEVASOR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 45

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE :

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad☒ Capitulo I☐ Capitulo II2
SOLICITANTE
(71)Nombre: VIRENT, INC
Dirección: 3571 Anderson Street
Madison, WI 53704
Estados Unidos
Teléfono: Fax:
E-Mail:
Domicilio: Madison, Wisconsin, Estados Unidos

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
NúmeroREPRESENTANTE
O APODERADONombre: MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO
Dirección: Calle 67 No. 7 - 35 Oficina 1204 Bogotá D.C.,
Colombia
Teléfono: 3192900 Fax: 3210295
E-Mail: mjaramillo@gpzlegal.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Número 80.421.942 TP 74.5554
INVENTOR (ES)
(72)Nombre: 1. Paul George BLOMMEL
2. Elizabeth M. WOODS
3. Michael J. WERNER
4. Aaron James IMRIE
5. Randy D. CORTRIGHT
Dirección: 1. 1684 Hawkinson ,Road Oregon, WI 53575,
USA
2. 7345 C Century Pl, Middleton, WI 535562,
USA
3. 206 W. Carroll Street, Portage, WI 53901,
USA
4. 7665 Greenwood Road, Verona, WI 53593,
USA
5. 2117 Chadbourne Avenue, Madison, WI
53726, USA
Domicilio: 1. Road Oregon, WI, EEUU
2. Middleton, WI, EEUU
3. Portage, WI, EEUU
4. Verona, WI, EEUU
5. Madison, WI, EEUUC.C. ☐ NIT. ☐

5 PCT (86)

Solicitud internacional No.: PCT/US2010/040644 Fecha: 30/06/2010

Publicación Internacional No.: WO2011/002912 Fecha: 06/01/2011

6 TITULO (54)

PROCESO Y SISTEMAS DE REACTORES PARA CONVERTIR AZÚCARES Y ALCOHOLES SACAROSOS

7 Clasificación Internacional (51): B01J 38/10 (2006.01), C07C 29/141 (2006.01), C07C 31/26 (2006.01)

8 Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) Pais de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

Estados Unidos

30/06/2009

61/221,942

GPZ-86217-v1-DM1

- ☒ 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
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción del 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 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos 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

FIGURA CARACTERÍSTICA

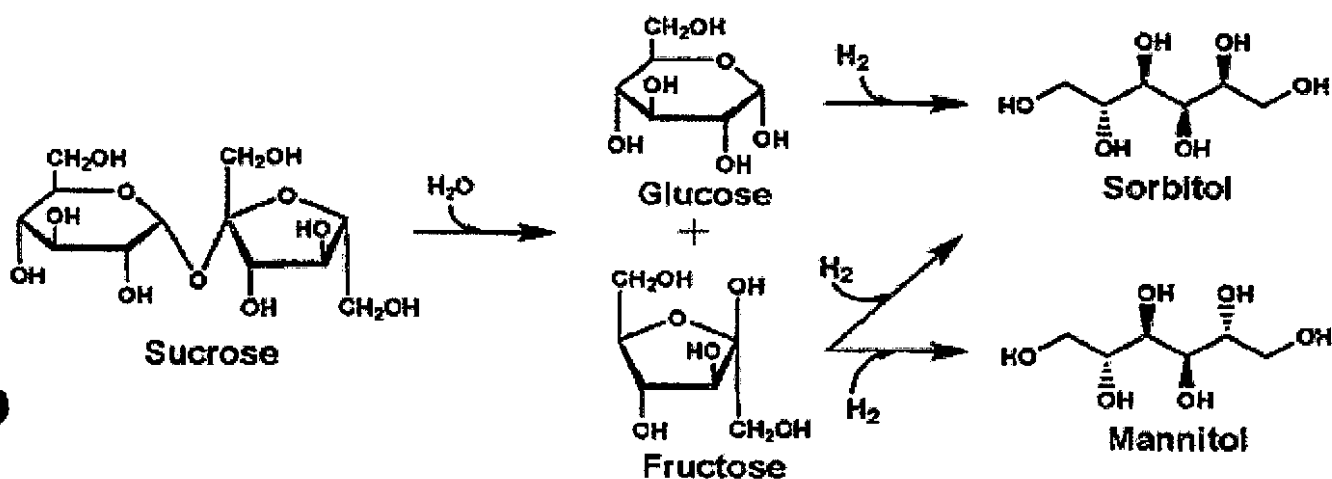


Figure 1

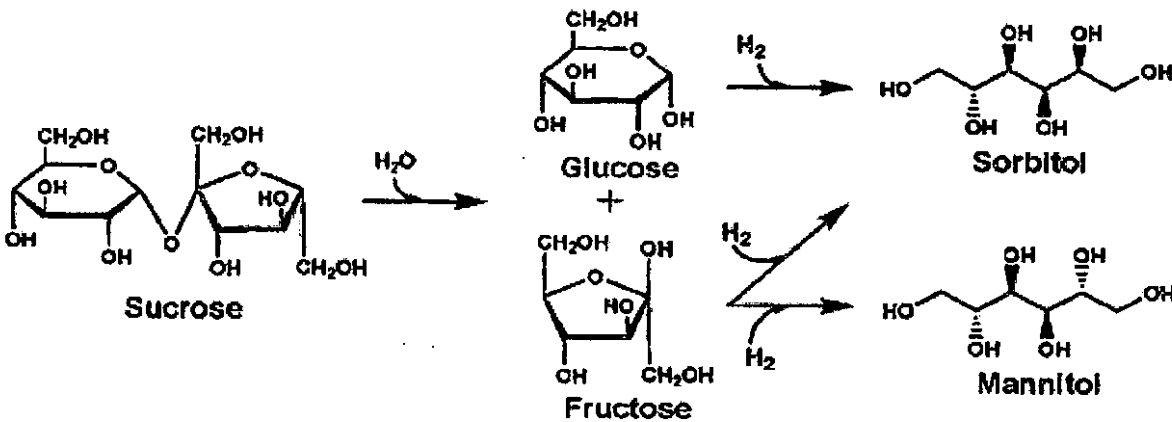
12 Solicito la concesión de la patente

Nombre:

MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO

Firma:

C.C. 80.421.942 de Usaquén T.P. 74.555 C.S.Jra.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN ☐ Patente de Invención ☐ Patente modelo de utilidad ☒ PCT	
(21) No. de solicitud:	(51) int. Cl: B01J 38/10 (2006.01), C07C 29/141 (2006.01), C07C 31/26 (2006.01)	
(22) Fecha de solicitud:	(71) Solicitante(s): VIRENT, INC	
(30) Prioridad: (31) No. Prioridad: 61/221,942 (32) Fecha: 30/06/2009 (33) País: Estados Unidos	(72) Inventor(es): Paul George BLOMMEL Elizabeth M. WOODS Michael J. WERNER Aaron James IMRIE Randy D. CORTRIGHT (74) Apoderado(s): MAURICIO JARAMILLO C.	
(54) Título: PROCESO Y SISTEMAS DE REACTORES PARA CONVERTIR AZÚCARES Y ALCOHOLES SACAROSOS		
<i>Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT</i>		
(85) Fecha límite inicio Fase Nacional: 30/01/2012		
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha: 30/06/2010 No. de solicitud PCT: PCT/US2010/040644	(87) Publicación internacional Fecha: 06/01/2011 No. Publicación: WO2011/002912	
Resumen reivindicación (es): Se proporcionan procesos y sistemas de reactores para la conversión de azúcares a alcoholes sacarosos utilizando un catalizador de hidrogenación, que incluye aparatos y métodos para la regeneración en línea del catalizador de hidrogenación para retirar depósitos carbonáceos.  The diagram illustrates the chemical conversion of sucrose. On the left, the chemical structure of Sucrose (a disaccharide) is shown. An arrow labeled H_2O points to the right, indicating a hydrolysis reaction. This reaction produces a mixture of Glucose and Fructose (monosaccharides), shown as separate chemical structures. From this mixture, two parallel hydrogenation pathways are shown, both labeled with H_2. The top pathway leads to the chemical structure of Sorbitol, and the bottom pathway leads to the chemical structure of Mannitol (both polyols). Figure 1		



- (51) International Patent Classification:
B01J 38/10 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2010/040644
- (22) International Filing Date:
30 June 2010 (30.06.2010)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
61/221,942 30 June 2009 (30.06.2009) US
- (71) Applicant (for all designated States except US):
VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC. [US/US]; 3571
Anderson Street, Madison, WI 53704 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): BLOMMEL, Paul,
George [US/US]; 1684 Hawkinson Road, Oregon, WI
53575 (US). WOODS, Elizabeth, M. [US/US]; 7345 C
Century Pl, Middleton, WI 53562 (US). WERNER,
Michael, J. [US/US]; 206 W. Carroll Street, Portage, WI
53901 (US). IMRIE, Aaron, James [US/US]; 7665
Greenwood Road, Verona, WI 53593 (US). COR-
TRIGHT, Randy, D. [US/US]; 2117 Chadbourne Av-
enue, Madison, WI 53726 (US).
- (74) Agent: BERSON, Bennett J.; QUARLES & BRADY
LLP, 411 E. Wisconsin Ave., Milwaukee, WI 53202
(US).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— without international search report and to be republished
upon receipt of that report (Rule 48.2(g))

(54) Title: PROCESS AND REACTOR SYSTEMS FOR CONVERTING SUGARS AND SUGAR ALCOHOLS

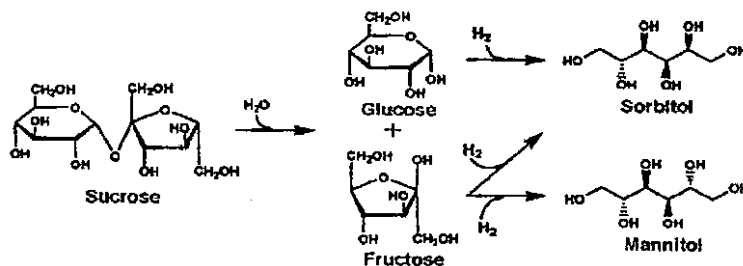


Figure 1

(57) Abstract: Processes and reactor systems are provided for the conversion of sugars to sugar alcohols using a hydrogenation catalyst, which includes apparatus and method for in-line regeneration of the hydrogenation catalyst to remove carbonaceous deposits.

**PROCESO Y SISTEMAS DE REACTORES PARA CONVERTIR AZÚCARES Y
ALCOHOLES SACAROSOS**

REFERENCIA CRUZADA A LA SOLICITUD RELACIONADA.

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la
Solicitud Provisional de E.U. No. 61/221,942 presentada el 30
de junio de 2009.

**DECLARACIÓN REFERENTE A LA INVESTIGACIÓN O EL DESARROLLO
FEDERALMENTE PATROCINADO**

10 No aplicable.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La conversión de la fase acuosa (APR (Aqueous-Phase Reforming)) es un proceso de conversión catalítica que genera hidrógeno e hidrocarburos a partir de compuestos oxigenados
15 derivados de un extenso conjunto de biomásas, que incluyen glicerol, azúcares, alcoholes sacarosos, etc. Varios métodos y técnicas de APR se describen en las Patentes de E.U. Nos. 6,699,457; 6,964,757; 6,964,785; y 7,618,612 (todas para Cortright et al., y tituladas "Low-Temperature Hydrogen
20 Production from Oxygenated Hydrocarbons" (Producción de Hidrógeno a Baja Temperatura a partir de Hidrocarburos Oxigenados)); la Patente de E.U. No. 6,953,873 (de Cortright et al., y titulada "Low-Temperature Hydrocarbon Production from Oxygenated Hydrocarbons" (Producción de Hidrocarburos a
25 Baja Temperatura a partir de Hidrocarburos Oxigenados)); la Solicitud de Patente de E.U. No. de Serie 2008/0025903 (de Cortright, y titulada "Methods and Systems for Generating Polyols" (Métodos y Sistemas para Generar Polioles)); las Solicitudes de Patente de E.U. Nos. de Serie 2008/0216391;
30 2008/0300434 y 2008/0300435 (todas de Cortright y Blommel, y tituladas "Synthesis of Liquid Fuels and Chemicals from

Oxygenated Hydrocarbons" (Síntesis de Combustibles y Químicos Líquidos a partir de Hidrocarburos Oxigenados)); la Solicitud de Patente de E.U. No. de Serie 2009/0211942 (de Cortright, y titulada "Catalysts and Methods for Reforming Oxygenated
5 Compounds" (Catalizadores y Métodos para la Conversión de Compuestos Oxigenados)); la Solicitud de Patente de E.U. No. de Serie 2010/0076233 (de Cortright et al., y titulada "Synthesis of Liquid Fuels from Biomass" (Síntesis de Combustibles Líquidos a partir de Biomasa)); la Solicitud de
10 Patente Internacional No. PCT/US2008/056330 (de Cortright y Blommel, y titulada "Synthesis of Liquid Fuels and Chemicals from Oxygenated Hydrocarbons" (Síntesis de Combustibles y Químicos Líquidos a partir de Hidrocarburos Oxigenados)); y la Solicitud de Patente Internacional de propiedad común co-
15 pendiente No. PCT/US2006/048030 (de Cortright et al., y titulada "Catalysts and Methods for Reforming Oxygenated Compounds" (Catalizadores y Métodos para la Conversión de Compuestos Oxigenados)), todas las cuales se incorporan en la presente mediante la referencia.

20 En ciertas aplicaciones, puede ser benéfico que los azúcares se hidrogenen para aumentar su estabilidad térmica antes de su uso como alimentación para APR. A temperaturas compatibles con APR, los azúcares son susceptibles a la degradación térmica, lo cual conduce a la formación de
25 subproductos, contaminación del catalizador, y finalmente, a una disminución del tiempo entre las regeneraciones del catalizador. Este problema se evita haciendo reaccionar los azúcares con hidrógeno para formar polioles o alcoholes sacarosos que son más térmicamente estables.

30 La hidrogenación de la sacarosa se muestra en la Figura 1. El enlace α -1,2 glicosídico presente en la

sacarosa requiere una etapa de hidrólisis inicial antes de que cualquier monómero pueda hidrogenarse. Después de la hidrólisis, la glucosa se hidrogena selectivamente a sorbitol, mientras que la fructosa se hidrogena a una mezcla
5 de sorbitol y manitol.

El proceso de hidrogenación descrito anteriormente ocasiona la contaminación del catalizador debido a la acumulación de depósitos carbonáceos en la superficie del catalizador de hidrogenación a través del tiempo. A medida
10 que estos depósitos se acumulan, el acceso a los sitios catalíticos en la superficie se restringe y el desempeño del catalizador decae, dando como resultado más baja conversión y rendimiento de los productos de poliol. El cambio frecuente del catalizador de hidrogenación es tardado y costoso,
15 especialmente para procesos continuos en línea. Como resultado, la mayoría de las aplicaciones industriales involucran un proceso por lotes o semi-continuo. En consecuencia, sería benéfico un proceso para regenerar el catalizador de hidrogenación para permitir su uso continuo.

20 Existe la necesidad de un método para regenerar un catalizador de hidrogenación utilizado en la conversión catalítica de biomasa a biocombustibles. Los procesos que pueden llevarse a cabo en el mismo sistema de reactor como la hidrogenación, serían especialmente ventajosos.

25 **DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La Figura 1 ilustra la hidrogenación de sacarosa para formar polioles y alcoholes sacarosos.

La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un sistema de reactor para la presente invención.

30 La Figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra un sistema de reactor de envolvente y tubos para la presente

invención.

La Figura 4 es una gráfica que ilustra el contenido de metano y etano del gas de purga durante la regeneración del catalizador de hidrogenación.

5 La Figura 5 es una gráfica que ilustra el contenido de metano, etano, propano, y butano del gas de purga durante la regeneración del catalizador de hidrogenación. El metano es la especie dominante en todas las temperaturas, pero este evoluciona más rápidamente a temperaturas más altas. Los
10 datos muestran que los hidrocarburos más pesados se retiran más rápidamente a temperaturas más bajas.

La Figura 6 es una gráfica que compara el rendimiento de los polioles convertidos a partir de sacarosa antes y después de la regeneración del catalizador de
15 hidrogenación.

La Figura 7 es una gráfica que muestra el carbono retirado a través del tiempo durante la regeneración y el perfil de temperatura del reactor durante la regeneración.

SUMARIO DE LA INVENCION

20 Un aspecto de la invención es un método para regenerar un catalizador de hidrogenación. El método incluye las etapas o acciones de proporcionar un catalizador de hidrogenación que contiene depósitos carbonáceos, lavar el catalizador de hidrogenación con un medio de lavado, poner en
25 contacto al catalizador de hidrogenación con hidrógeno, mantener un flujo de hidrógeno sobre el catalizador de hidrogenación, ajustar la presión sobre el catalizador de hidrogenación a una presión de regeneración desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente
30 3000 psig, y ajustar la temperatura del catalizador de hidrogenación a una temperatura de regeneración en el rango

desde aproximadamente 250°C hasta aproximadamente 400°C, en donde los depósitos carbonáceos se retiran del catalizador de hidrogenación y el catalizador de hidrogenación se regenera de tal forma que esa hidrogenación puede reanudarse.

5 En una modalidad ejemplar del método para la regeneración de un catalizador de hidrogenación, la etapa de lavado del catalizador de hidrogenación con el medio de lavado se lleva a cabo a una temperatura de lavado por debajo de aproximadamente 100°C.

10 En otra modalidad ejemplar del método para la regeneración de un catalizador de hidrogenación, el medio de lavado está en la fase líquida.

 En otra modalidad ejemplar del método para la regeneración de un catalizador de hidrogenación, la
15 temperatura del catalizador de hidrogenación se ajusta a la temperatura de regeneración en una tasa de aproximadamente 20°C por hora hasta aproximadamente 100°C por hora.

 En otra modalidad ejemplar del método para la regeneración del catalizador de hidrogenación, la temperatura
20 de regeneración se mantiene durante aproximadamente ocho horas.

 En otra modalidad ejemplar del método para la regeneración del catalizador de hidrogenación, la presión de regeneración está en el rango desde aproximadamente 600 psig
25 hasta aproximadamente 1500 psig.

 En otra modalidad ejemplar del método para la regeneración del catalizador de hidrogenación, el método retira aproximadamente 98% de los depósitos carbonáceos del catalizador de hidrogenación.

30 En otra modalidad ejemplar del método para la regeneración del catalizador de hidrogenación, el medio de

lavado se selecciona del grupo que consiste de agua, un alcohol, una cetona, un éter cíclico, un hidrocarburo oxigenado soluble en agua, y una combinación de al menos dos de los anteriores.

5 En otra modalidad ejemplar del método para la regeneración del catalizador de hidrogenación, el catalizador de hidrogenación se lava en presencia de hidrógeno para mantener un ambiente libre de oxígeno.

10 En otra modalidad ejemplar del método para la regeneración del catalizador de hidrogenación, el catalizador de hidrogenación sobre el cual se actúa en el método incluye un soporte y un miembro catalítico seleccionado del grupo que consiste de Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, Re, Cu, una aleación de al menos dos de los anteriores, y una combinación
15 de al menos dos de los anteriores.

 En otra modalidad ejemplar del método para la regeneración del catalizador de hidrogenación, el catalizador de hidrogenación sobre el cual se actúa en el método incluye además un segundo material catalítico seleccionado del grupo
20 que consiste de Ag, Au, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, Mo, W, B, P, una aleación de al menos dos de los anteriores, y una combinación de al menos dos de los anteriores.

 En otra modalidad ejemplar del método para la regeneración del catalizador de hidrogenación, el soporte
25 incluye un miembro seleccionado del grupo que consiste de un nitruro, carbono, sílice, alúmina, zirconio, titanio, vanadia, ceria, nitruro de boro, heteropoliácido, diatomita, hidroxapatita, óxido de zinc, cromo, y una combinación de al menos dos de los anteriores.

30 En otra modalidad ejemplar del método para la regeneración del catalizador de hidrogenación, el soporte es

un soporte de carbono y el catalizador de hidrogenación se lava en presencia de hidrógeno para mantener un ambiente libre de oxígeno.

Otro aspecto de la invención es un método para la
5 hidrogenación de un azúcar y la regeneración en línea de un catalizador de hidrogenación que contiene depósitos carbonáceos. El método incluye las etapas o acciones de hacer reaccionar catalíticamente en una fase líquida o de vapor una solución acuosa de materia prima que comprende agua
10 y un azúcar con hidrógeno en presencia del catalizador de hidrogenación a una temperatura de hidrogenación y a una presión de hidrogenación, remplazar la solución acuosa con un medio de lavado, poner en contacto el catalizador de hidrogenación con hidrógeno, mantener un flujo de hidrógeno
15 sobre el catalizador de hidrogenación, ajustar la presión sobre el catalizador de hidrogenación a una presión de regeneración en el rango desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente 3000 psig, ajustar la temperatura del catalizador de hidrogenación a una
20 temperatura de regeneración en el rango desde aproximadamente 250°C hasta aproximadamente 400°C y en donde los depósitos carbonáceos se retiran del catalizador de hidrogenación y el catalizador de hidrogenación se regenera de tal forma que la hidrogenación puede reanudarse, regresar el catalizador de
25 hidrogenación a la temperatura de hidrogenación y a la presión de hidrogenación, y hacer reaccionar catalíticamente la solución acuosa de materia prima con el hidrógeno en presencia del catalizador de hidrogenación a la temperatura de hidrogenación y a la presión de hidrogenación.

30 En una modalidad ejemplar del método para la hidrogenación de un azúcar y la regeneración en línea de un

catalizador de hidrogenación que contiene depósitos carbonáceos, la etapa de lavar el catalizador de hidrogenación con el medio de lavado se lleva a cabo a una temperatura de lavado por debajo de aproximadamente 100°C.

5 En una modalidad ejemplar del método para la hidrogenación de un azúcar y la regeneración en línea de un catalizador de hidrogenación que contiene depósitos carbonáceos, el medio de lavado está en la fase líquida.

10 En otra modalidad ejemplar del método para la hidrogenación de un azúcar y la regeneración en línea de un catalizador de hidrogenación que contiene depósitos carbonáceos, la temperatura del catalizador de hidrogenación se ajusta a la temperatura de regeneración a una tasa de aproximadamente 20°C por hora hasta aproximadamente 100°C por
15 hora.

 En otra modalidad ejemplar del método para la hidrogenación de un azúcar y la regeneración en línea de un catalizador de hidrogenación que contiene depósitos carbonáceos, la temperatura de regeneración se mantiene
20 durante aproximadamente ocho horas.

 En otra modalidad ejemplar del método para la hidrogenación de un azúcar y la regeneración en línea de un catalizador de hidrogenación que contiene depósitos carbonáceos, la presión de regeneración está en el rango
25 desde aproximadamente 600 psig hasta aproximadamente 1500 psig.

 En otra modalidad ejemplar del método para la hidrogenación de un azúcar y la regeneración en línea de un catalizador de hidrogenación que contiene depósitos
30 carbonáceos, aproximadamente el 98% de los depósitos carbonáceos se retiran del catalizador de hidrogenación.

En otra modalidad ejemplar del método para la hidrogenación de un azúcar y la regeneración en línea de un catalizador de hidrogenación que contiene depósitos carbonáceos, el medio de lavado se selecciona del grupo que
5 consiste de agua, un alcohol, una cetona, un éter cíclico, un hidrocarburo oxigenado soluble en agua, y una combinación de al menos dos de los anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para la hidrogenación de un azúcar y la regeneración en línea de un
10 catalizador de hidrogenación que contiene depósitos carbonáceos, el catalizador de hidrogenación se lava en presencia de hidrógeno para mantener un ambiente libre de oxígeno.

En otra modalidad ejemplar del método para la
15 hidrogenación de un azúcar y la regeneración en línea de un catalizador de hidrogenación que contiene depósitos carbonáceos, el catalizador de hidrogenación incluye un soporte y un material catalítico seleccionado del grupo que consiste de Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, Re, Cu, una
20 aleación de al menos dos de los anteriores, y una combinación de al menos dos de los anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para la hidrogenación de un azúcar y la regeneración en línea de un catalizador de hidrogenación que contiene depósitos
25 carbonáceos, el catalizador de hidrogenación incluye además un segundo material catalítico seleccionado del grupo que consiste de Ag, Au, Cr, Zn, Mn, Sn, Bi, Mo, W, B, P, una aleación de al menos dos de los anteriores, y una combinación de al menos dos de los anteriores.

30 En otra modalidad ejemplar del método para la hidrogenación de un azúcar y la regeneración en línea de un

catalizador de hidrogenación que contiene depósitos carbonáceos, el soporte incluye un miembro seleccionado del grupo que consiste de un nitruro, carbono, sílice, alúmina, zirconio, titanio, vanadia, ceria, nitruro de boro, 5 heteropoliácido, diatomita, hidroxiapatita, óxido de zinc, cromo, y una combinación de al menos dos de los anteriores.

En otra modalidad ejemplar del método para la hidrogenación de un azúcar y la regeneración en línea de un catalizador de hidrogenación que contiene depósitos 10 carbonáceos, el soporte es un soporte de carbono y el catalizador de hidrogenación se lava en presencia de hidrógeno para mantener un ambiente libre de oxígeno.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a métodos y 15 sistemas de reactor para convertir azúcares en alcoholes sacarosos. El proceso incluye un método para la regeneración en línea de catalizadores de hidrogenación. El catalizador de hidrogenación puede regenerarse para retirar los depósitos carbonáceos y recuperar la actividad. Los catalizadores de 20 hidrogenación pueden regenerarse en el mismo recipiente de reactor utilizado para hidrogenar el azúcar inicial en alcoholes sacarosos. La estructura de hidrogenación conocida se modifica para lograr la regeneración del catalizador de hidrogenación. Preferentemente, el sistema de reactor se 25 modifica para incluir una entrada para un medio de lavado.

Condiciones de Hidrogenación.

En general, las reacciones de hidrogenación deben llevarse a cabo a una temperatura a la cual las termodinámicas de la reacción propuesta sean favorables. Las 30 condiciones de temperatura y presión de hidrogenación pueden seleccionarse para mantener una reacción ya sea de fase

líquida o de vapor. Generalmente, una temperatura de hidrogenación adecuada está en el rango desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 180°C, con una presión de hidrogenación en el rango desde aproximadamente 100 psig hasta aproximadamente 3000 psig. Dentro de este rango, las presiones más altas conducen a tasas de reacción más altas y a una desactivación del catalizador potencialmente más lenta a medida que aumenta la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida, sin embargo, la presión puede limitarse por los costos de equipamiento y operación. Como resultado, la presión de operación deseada se determina frecuentemente sopesando los diferentes factores y se selecciona generalmente para dar como resultado un proceso económicamente más favorable.

15 **Solución de Materia Prima**

Una solución de materia prima adecuada incluye azúcares solubles en agua derivados de biomasa. Como se utiliza en la presente, el término "biomasa" se refiere a, sin limitación, materiales orgánicos producidos por plantas (tales como hojas, raíces, semillas y tallos), y desechos metabólicos microbianos y animales. Las fuentes de biomasa comunes incluyen: (1) desechos agrícolas, tales como tallos de maíz, paja, vainas de semilla, restos de caña de azúcar, bagazo, cáscaras de nuez, y estiércol de ganado, aves de corral y cerdos; (2) materiales de madera, tales como madera o corteza, aserrín, viruta de madera, y desechos de aserradero; (3) desechos municipales, tales como desechos de papel y pasto cortado; y (4) cultivos energéticos, tales como álamos, sauces, pasto de varilla, alfalfa, pasto azul, maíz, semilla de soya, y lo similar. La materia prima puede fabricarse a partir de biomasa mediante cualquier medio

conocido o desarrollado en el futuro, o puede ser simplemente subproductos de otros procesos.

Los azúcares pueden también derivarse de trigo, maíz, betabel de azúcar, caña de azúcar, o melazas. El
5 azúcar se combina con agua para proporcionar una solución de materia prima acuosa que tiene una concentración efectiva para hidrogenar el azúcar. Generalmente, una concentración adecuada está en el rango desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 70%, con un rango de aproximadamente 40% a
10 70% más común en aplicaciones industriales.

Tecnología de Hidrogenación.

El siguiente sistema y proceso de reactor de hidrogenación se proporciona para el contexto. Las reacciones de hidrogenación pueden llevarse a cabo en
15 cualquier reactor de diseño adecuado, incluyendo reactores de flujo continuo, por lotes, de semi-lotes o multi-sistema, sin limitaciones de diseño, tamaño, geometría, tasas de flujo, etc. El sistema de reactor puede también utilizarse como un sistema de lecho catalítico fluidizado, un sistema de lecho
20 oscilante, un sistema de lecho fijo, un sistema de lecho móvil, o una combinación de los anteriores. Preferentemente, la presente invención se lleva a cabo utilizando un sistema de flujo continuo en estado de equilibrio constante.

Para muchas reacciones de multifase, el tipo de
25 reactor preferido es un reactor de lecho de goteo en el que las cargas de gas o líquido se introducen en la parte superior del reactor y después se dejan fluir hacia la parte inferior sobre un lecho fijo de catalizador. Las ventajas del reactor de lecho de goteo incluyen un diseño mecánico
30 simple, una operación simplificada y un desarrollo de catalizador potencialmente simplificado. Los principales

desafíos de diseño son asegurar que se cumplan los requerimientos de transferencia térmica y de masa de la reacción. Los principales desafíos operacionales para los reactores de lecho de goteo son: cargar uniformemente el catalizador, introducir uniformemente las cargas de gas y líquido, y evitar la difusión de parte del catalizador debido a la canalización de los reactivos a medida que fluyen a través del reactor.

En la Figura 2 se ilustra un reactor de lecho de goteo empleado en la práctica de la presente invención. Las cargas de líquido e hidrógeno se hacen reaccionar a través de un lecho de reactor que incluye un catalizador sobre un soporte, tal como rutenio soportado sobre carbono. Para la sacarosa, la hidrogenación debe presidirse por la hidrólisis. La solubilidad del hidrógeno se limita en soluciones de azúcar y poliol y es una fuerte función de la presión parcial del hidrógeno en fase gaseosa. Por tanto, la reacción puede limitarse por la cantidad de hidrógeno disponible en la fase acuosa, y se desean altas presiones de operación para aumentar la concentración del hidrógeno acuoso. En esta aplicación, la etapa de hidrogenación puede llevarse a cabo entre aproximadamente 100 psig y aproximadamente 3000 psig para lograr la presión parcial del hidrógeno requerida para la hidrogenación mientras se evitan los costos de capital y de operación que se requerirían por la operación a presión más alta. La temperatura del sistema de hidrogenación variará dependiendo del catalizador, la materia prima, y la presión. Cuando se emplea un catalizador de hidrogenación de rutenio en aplicaciones que involucran una materia prima de sacarosa, el sistema de hidrogenación puede operar a entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 180°C.

El principal diseño alternativo a un reactor de lecho de goteo es un reactor de mezcla. Mientras que un reactor de lecho de goteo se carga con un catalizador inmóvil, un reactor de mezcla contiene una mezcla fluente de reactivos, productos, y partículas finas de catalizador. El mantenimiento de una mezcla uniforme a través de todo el recipiente del reactor requiere el mezclado activo ya sea a partir de una mezcladora o una bomba. Además, para retirar el producto las partículas de catalizador deben separarse del producto y de la carga no reactivada mediante filtración, asentamiento, centrifugado o algunos otros medios. Finalmente, en contraste con el catalizador de reactor de lecho de goteo, el catalizador en un reactor de mezcla debe ser altamente resistente a la atrición debida a la mezcladora. Las ventajas de un reactor de mezcla son principalmente que el mezclado activo podría permitir mayores tasas de transferencia térmica y de masa por unidad de volumen del reactor.

Operaciones de Hidrogenación

En un sistema de flujo continuo, el sistema de reactor incluye un recipiente de reactor de hidrogenación adaptado para recibir a una solución de materia prima acuosa y un método para controlar la temperatura del reactor, tal como un termopermutador. El recipiente de reactor incluye preferentemente una salida adaptada para retirar la corriente de producto del recipiente de reactor. El sistema de reactor puede también incluir entradas adicionales que permiten que se introduzcan materiales suplementarios, tales como hidrógeno o un medio de lavado, dentro del sistema de reactor.

La Figura 3 ilustra un ejemplo de reacción de

hidrogenación. La alimentación se suministra a la sección de hidrogenación a partir de un área de preparación de alimentación y después se lleva a la temperatura deseada mediante el intercambio con un medio de aceite caliente
5 circulante en el precalentador de alimentación de hidrogenación E-201. La temperatura en este punto está entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 140°C. La alimentación se dirige después hacia el reactor de hidrogenación R-201 y se distribuye a través de nueve tubos
10 en un reactor de envolvente y tubos que contiene el catalizador de hidrogenación. En una modalidad preferida, el catalizador de hidrogenación es un catalizador a base de rutenio. También se introducen hidrógeno reciclado y fresco al reactor y se distribuyen entre los tubos. A medida que
15 las alimentaciones pasan a través del reactor, el agua y el hidrógeno se consumen, la glucosa y la fructosa están presentes como intermediarios, y se forman sorbitol y manitol como los productos finales de la reacción. La reacción es exotérmica, y la máxima elevación de temperatura posible, la elevación de la temperatura adiabática, es una función de la
20 concentración de la materia prima. La elevación de la temperatura adiabática para una solución de sacarosa al 50% por peso se estima que es de aproximadamente 90°C.

Para mantener la temperatura de operación deseada,
25 la cual está generalmente en el rango desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 180°C, se emplea un sistema de aceite caliente sobre el lado de envolvente del reactor de hidrogenación de envolvente y tubos. El sistema de aceite caliente, por su diseño único, permite ya sea el retiro del
30 calor o la adición de calor al sistema, dependiendo de las necesidades del proceso. Para proporcionar enfriamiento, se

pasa una porción del aceite caliente circulante a través de un intercambiador de agua de enfriamiento antes de entrar de nuevo al reactor, dependiendo la cantidad dirigida a través del enfriador de la labor de enfriamiento requerida. Para
5 proporcionar calor, se dirige aceite caliente adicional hacia el sistema de circulación desde el depósito de aceite caliente a alta temperatura.

Las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación, ya sea un
10 catalizador homogéneo o catalizador heterogéneo que incluye un soporte. Los catalizadores de hidrogenación, soportes, y condiciones de reacción adecuados se describen en detalle en la PCT/US2008/056330, previamente incorporada mediante la referencia. Otros procesos conocidos para hidrogenar
15 azúcares, furfurales, ácidos carboxílicos, cetonas, y furanos a sus correspondientes formas de alcohol, que incluyen los descritos por: B.S. Kwak et al. (WO2006/093364A1 y WO2005/021475A1), que involucran la preparación de alditoles sacarosos a partir de monosacáridos mediante hidrogenación
20 sobre un catalizador de rutenio, incorporadas en la presente mediante la referencia; y Elliot et al. (Patentes de E.U. Nos. 6,253,797 y 6,570,043), que describen el uso de un catalizador de rutenio libre de níquel y renio sobre un soporte de titanio de rutilo a más del 75% para convertir
25 azúcares en alcoholes sacarosos, también incorporadas en la presente mediante la referencia. Otros catalizadores de rutenio adecuados se describen por Arndt et al., en la solicitud de patente de E.U. publicada 2006/0009661 (presentada el 3 de diciembre de 2003), y Arena en las
30 Patentes de E.U. Nos. 4,380,679 (presentada el 12 de abril de 1982), 4,380,680 (presentada el 21 de mayo de 1982),

4,503,274 (presentada el 8 de agosto de 1983), 4,382,150 (presentada el 19 de enero de 1982), y 4,487,980 (presentada el 29 de abril de 1983), todas incorporadas en la presente mediante la referencia.

5 Otros sistemas incluyen los descritos por Arena en la Patente de E.U. No. 4,401,823 (presentada el 18 de mayo de 1981) dirigida al uso de un catalizador de piropolímero carbonáceo que contiene metales de transición (tales como cromo, molibdeno, tungsteno, renio, manganeso, cobre, cadmio)
10 o metales del Grupo VIII (tales como hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, rodio, rutenio, iridio y osmio) para producir alcoholes, ácidos, cetonas, y éteres a partir de compuestos polihidroxilados, tales como azúcares y alcoholes sacarosos, y la Patente de E.U. No. 4,496,780 (presentada el
15 22 de junio de 1983) dirigida al uso de un sistema de catalizador que tiene un metal noble del Grupo VIII sobre un soporte sólido con un óxido de metal de tierra alcalina para producir glicerol, etilenglicol y 1,2-propanodiol a partir de carbohidratos, cada una incorporada en la presente mediante
20 la referencia. Otro sistema incluye el descrito por Dubeck et al., en la Patente de E.U. No. 4,476,331 (presentada el 6 de septiembre de 1983) dirigida al uso de un catalizador de rutenio modificado por sulfuro para proporcionar etilenglicol y propilenglicol a partir de alcoholes polihídricos mas
25 grandes, tales como sorbitol, también incorporada en la presente mediante la referencia. Otros sistemas incluyen los descritos por Saxena et al., "Effect of Catalyst Constituents on (Ni, Mo, and Cu)/Diatomita-Catalized Sucrose Hydrogenolysis" (Efecto de los Constituyentes del Catalizador
30 en la Hidrogenólisis de (Ni, Mo, y Cu)/sacarosa catalizada por diatomita), Ind. Eng. Chem. Res. 44, 1466-1473 (2005),

que describe el uso de Ni, W, y Cu sobre un soporte de diatomita, incorporada en la presente mediante la referencia.

El catalizador de hidrogenación generalmente incluye Cu, Re, Ni, Fe, Co, Ru, Pd, Rh, Pt, Os, Ir, y
5 aleaciones o combinaciones de al menos dos de los anteriores, ya sea solos o con promotores tales como W, Mo, Au, Ag, Cr, Zn, Mn, Sn, B, P, Bi, y aleaciones o combinaciones de al menos dos de los anteriores. El catalizador de hidrogenación puede incluir además cualquiera de los soportes
10 adicionalmente descritos más adelante, y depende de la funcionalidad del catalizador deseada. Otros materiales de catalizador de hidrogenación efectivos incluyen ya sea níquel soportado o rutenio modificado con renio. En general, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo a temperaturas de
15 hidrogenación de entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 180°C dependiendo de la materia prima y la presión, y con presiones de hidrogenación en el rango desde aproximadamente 100 psig hasta aproximadamente 3000 psig.

El catalizador de hidrogenación puede incluir
20 además un catalizador de metal del Grupo VIII soportado y un material de esponja de metal, tal como un catalizador de níquel de esponja. Los catalizadores de níquel de esponja activados (e.g., níquel Raney) son una clase de materiales muy conocida efectivos para varias reacciones de
25 hidrogenación. Un tipo de catalizador de níquel de esponja es el catalizador tipo A7063 disponible de Activated Metals and Chemicals, Inc., Sevierville, Tenn. El catalizador de tipo A7063 es un catalizador de molibdeno promovido, que contiene típicamente aproximadamente 1.5% de molibdeno y 85%
30 de níquel. El uso de un catalizador de níquel de esponja con una materia prima que comprende xilosa y dextrosa se describe

por M.L. Cunningham et al. en la E.U. 6,498,284, presentada el 9 de septiembre de 1999, incorporada en la presente mediante la referencia. El uso de un catalizador de níquel Raney con almidón de maíz hidrolizado se describe también en
5 la E.U. 4,694,113, presentada el 4 de junio de 1986, y que se incorpora en la presente mediante la referencia.

La preparación de catalizadores de hidrogenación de níquel Raney adecuados se describe por A. Roshino et al., en la solicitud de patente de E.U. publicada 2004/0143024,
10 presentada el 7 de noviembre de 2003, incorporada en la presente mediante la referencia. El catalizador de níquel Raney puede prepararse tratando una aleación de cantidades por peso aproximadamente iguales de níquel y aluminio con una solución acuosa álcali, e.g., conteniendo aproximadamente 25%
15 por peso de hidróxido de sodio. El aluminio se disuelve selectivamente mediante la solución acuosa álcali dejando partículas que tienen una construcción de esponja y compuestas predominantemente de níquel con una cantidad menor de aluminio. También pueden incluirse metales promotores,
20 tales como molibdeno y cromo, en la aleación inicial en una cantidad tal que aproximadamente de 1 a 2 % por peso permanezca en el catalizador de níquel de esponja.

En otra modalidad, el catalizador de hidrogenación se prepara impregnando un material de soporte adecuado con
25 una solución de nitrosilnitrato de rutenio (III) o cloruro de rutenio (III) en agua para formar un sólido que después se seca durante 13 horas a 120°C en un horno de esfera giratoria (el contenido de agua residual es menor que 1% por peso). El sólido se reduce después a presión atmosférica en una
30 corriente de hidrógeno a 300°C (no calcinado) o 400 °C (calcinado) en el horno de esfera giratoria durante 4 horas.

Después de enfriar y hacerse inerte con nitrógeno, el catalizador puede pasivarse entonces pasando más de 5% por volumen de oxígeno en nitrógeno durante un período de 120 minutos.

5 Aún en otra modalidad, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo utilizando un catalizador que comprende un catalizador de níquel-rutenio o un catalizador de tungsteno-níquel modificado. Un ejemplo de un catalizador de hidrogenación adecuado es la composición de catalizador de
10 níquel-renio soportado en carbono descrita por Werpy et al., en la E.U. 7,038,094 presentada el 30 de septiembre de 2003 e incorporada en la presente mediante la referencia.

Puede prepararse un catalizador de hidrogenación preferido agregando una solución acuosa de nitrosil nitrato
15 de rutenio disuelto a un soporte de catalizador de carbono (OLC Plus, Calgon) con tamaños de partícula restringidos a los mantenidos en un tamiz de 40 mallas después de pasar a través de un tamiz de 18 mallas para una carga objetivo de rutenio al 2.5%. Puede agregarse agua excediendo el volumen
20 de poro y evaporarse bajo vacío hasta que el catalizador fluya libre. El catalizador puede secarse después durante la noche hasta aproximadamente 100°C en un horno de vacío.

Reducción del Catalizador de Hidrogenación

El catalizador cargado en el reactor de
25 hidrogenación debe reducirse a fin de estar en estado activo. Durante la producción del catalizador, el catalizador puede reducirse y, en ciertas aplicaciones, pasivarse después con bajos niveles de oxígeno para estabilizar el catalizador al exponerlo al aire. El propósito de la etapa de reducción es
30 transformar todo catalizador oxidado (e.g., rutenio) a un estado totalmente reducido.

Regeneración del Catalizador de Hidrogenación

Durante la hidrogenación, se acumulan los depósitos carbonáceos en la superficie del catalizador de hidrogenación. Estos depósitos se forman a través de reacciones laterales menores de la alimentación y los productos de la hidrogenación. A medida que se acumulan los depósitos, el acceso a los sitios catalíticos sobre la superficie se restringe y el desempeño de la hidrogenación decae, dando como resultado menor conversión y rendimientos de los productos de poliol. Para compensar la pérdida en la actividad del catalizador, se aumenta la temperatura de reacción. La temperatura se eleva generalmente solo hasta aproximadamente 150°C, y en ningún caso más de aproximadamente 180°C. A temperaturas por arriba de aproximadamente 150°C se incrementan las tasas de la reacción lateral y aumenta marcadamente la desactivación del catalizador.

La primera etapa para regenerar el catalizador de hidrogenación es lavar el catalizador de hidrogenación con un medio de lavado adecuado. El medio de lavado puede ser cualquier medio capaz de lavar las especies no reactivadas del sistema de catalizador y reactor. Tal medio de lavado puede incluir cualquiera de diversos gases diferentes al oxígeno (tales como hidrógeno, nitrógeno, helio, etc.), y un medio líquido, tal como agua, alcoholes, cetonas, éteres cíclicos u otros hidrocarburos oxigenados, ya sea solos o en combinación con cualquiera de los anteriores, y el cual no incluye materiales conocidos por ser venenos para el catalizador en uso (e.g., azufre). La etapa de lavado debe conducirse a una temperatura que no ocasione que el medio de lavado en fase líquida o las especies no reactivadas cambien

a la fase acuosa. En una modalidad, la temperatura se mantiene por debajo de aproximadamente 100°C durante la etapa de lavado.

Después de completar la etapa de lavado, el flujo
5 del medio de lavado termina y se mantiene un flujo de hidrógeno constante. La temperatura en el reactor se incrementa a una tasa de no más de aproximadamente 100°C/hora. A temperaturas por debajo de 200°C, se rompen los enlaces de C-O y C-C en los depósitos carbonáceos y se
10 liberan del catalizador alcanos C₂-C₆, oxigenados volátiles y agua. A medida que las temperaturas continúan elevándose hacia aproximadamente 400°C, predomina la hidrogenolisis del enlace C-C.

El número de carbonos del material liberado
15 disminuye con el incremento en la temperatura. Durante la regeneración del catalizador, se emiten parafinas ligeras tales como metano, etano y propano como una corriente de regeneración a medida que se retiran los depósitos carbonáceos del catalizador. Aunque el metano conforma la
20 fracción más grande del carbono retirado a todas las temperaturas, también se desarrollan niveles significativos de parafinas más grandes. La composición de parafinas más grandes se desplaza gradualmente de los componentes de cadena más larga tales como pentano y hexano hacia parafinas de
25 cadena más corta, tales como etano y metano, a medida que las temperaturas se incrementan y progresa la regeneración.

Un método para monitorear la corriente de regeneración es utilizar un cromatograma de gas, tal como SRI 9610C GC con detectores de conductividad térmica y de
30 ionización de flama en serie utilizando una columna de tamiz molecular y una columna de gel de sílice en una disposición

de intercambio de columna para la separación de componentes. El perfil del producto al paso del tiempo como se reporta por la SRI GC se muestra en la Figura 4 e ilustra la tendencia típica de una relación inversa entre la abundancia de parafina y el número de carbonos. En base a esta tendencia, para obtener un máximo retorno de desempeño, continúa la regeneración hasta que el contenido de la corriente de regeneración está por debajo de 0.3% por volumen. Sin embargo, también puede observarse un incremento general en la actividad con un contenido de parafina residual sustancialmente mayor. El catalizador se considera completamente regenerado cuando se han retirado suficientes depósitos carbonáceos de tal manera que puede reanudarse la hidrogenación. Esto ocurre generalmente cuando el metano proporcionado durante la regeneración del catalizador de hidrogenación disminuye a una cantidad insignificante. En una modalidad preferida, el catalizador de hidrogenación se considera regenerado cuando la cantidad de metano en el ambiente de regeneración del catalizador de hidrógeno es menor que 4%, más preferentemente menor que 2%, y de mayor preferencia menor que 0.3%.

La acumulación de parafinas durante la regeneración puede utilizarse para calcular los gramos totales de carbono retirado por gramo de catalizadores. La integración de las curvas del carbono mostrada en la Figura 4 proporciona un volumen total de parafina emitido durante la regeneración que puede convertirse en los gramos de carbono removidos del catalizador como se muestra a continuación.

$$\text{Metano: } 3931 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol}}{24.6 \text{ L}^*} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CH}_4} \times \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 2.0 \text{ g C}$$

$$\text{Etano: } 504 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol}}{24.6 \text{ L}^*} \times \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \times \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 0.5 \text{ g C}$$

* 24.6 l es la relación de volumétrica a molar a 25°C y a 1 atmósfera.

5 Cuando se opera la regeneración para maximizar el desempeño del sistema, la cantidad de carbono por gramo de catalizador puede utilizarse para determinar la tasa promedio del depósito para especies carbonáceas así como para proporcionar alguna información predictiva acerca de la
10 duración entre las regeneraciones asumiendo que se utilizan condiciones de operación similares.

Los siguientes ejemplos se incluyen únicamente para proporcionar una descripción más completa de la invención sujeto. Por tanto, los siguientes ejemplos sirven para
15 iluminar la naturaleza de la invención, pero no limitan el alcance de la invención descrita y reivindicada en la presente en modo alguno.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

20 Se llevó a cabo una regeneración del catalizador de hidrogenación como sigue. Inicialmente se intercambió la alimentación de sacarosa a agua desionizada para lavar los componentes solubles del sistema. La temperatura dentro del lecho de catalizador se disminuyó entonces a menos de
25 aproximadamente 100°C apagando los calentadores eléctricos en contacto con las paredes del reactor. Durante el enfriamiento, se hizo circular hidrógeno a través del sistema a una velocidad espacial por hora del gas (GHSC) de 500 volúmenes estándar de gas/volumen del catalizador/hora
30 utilizando un compresor de reciclaje. Se mantuvo en el sistema una presión de 1200 psig. Después de lavar con más de cuatro volúmenes de reactor de agua, el flujo de agua se

detuvo, se detuvo el compresor de reciclaje y el sistema se despresurizó a presión atmosférica.

Se mantuvo un flujo de hidrógeno a través del lecho de catalizador durante la despresurización y se enfrió
5 adicionalmente para retirar el agua adsorbida desde el catalizador. La presión del sistema se condujo hasta 1000 psig utilizando hidrógeno y la temperatura del reactor se incrementó a 200°C en aproximadamente 1 hora. El compresor de reciclaje se reinició y se estableció el flujo total del
10 hidrógeno a una GHSV de aproximadamente 600 volúmenes estándar de gas/volumen de catalizador/hora. Se retiró del sistema una purga de hidrógeno igual hasta aproximadamente 20% del flujo total y se analizó mediante GC. La presión en el sistema se mantuvo agregando hidrógeno suficiente. Con el
15 flujo de hidrógeno continuado y la presión mantenida a 1000 psig, la temperatura de los reactores se incrementó gradualmente a 340°C a una tasa de elevación de aproximadamente 20°C/hora y después se mantuvo a 340°C durante aproximadamente 8 horas. El contenido de metano,
20 etano, propano y butano del gas de purga durante el procedimiento se muestra en la Figura 5. También se liberaron parafinas más grandes en cantidades más pequeñas. El carbono total retirado del catalizador fue igual hasta aproximadamente 12% del peso inicial del catalizador. Al
25 final del procedimiento, se restablecieron los puntos de referencia del calentador del reactor a las temperaturas normales de operación. Una vez que el reactor se enfrió a la temperatura deseada, se estableció la presión de operación normal y se reinició la alimentación de sacarosa.

30

Ejemplo 2

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto

que después de mantener la temperatura a 340°C durante ocho horas, la temperatura se incrementó a 400°C para determinar si se retiraría carbono adicional a temperaturas más altas. Menos del 0.1% del peso del catalizador inicial en el carbono adicional se retiró entre 340°C y 400°C. Esto indica que la regeneración estuvo esencialmente completa a 340°C.

Ejemplo 3

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la temperatura se elevó a 400°C y la presión se mantuvo a 700 psig durante la regeneración. El rendimiento de los polioles (sorbitol + manitol) a partir de sacarosa antes y después de la regeneración se muestra en la Figura 6. En la misma condición de operación, el procedimiento dio como resultado un incremento del 26% en la conversión para el catalizador regenerado en comparación con el catalizador desactivado.

Ejemplo 4

Después de 130 horas de hidrogenación, el sistema de hidrogenación se apagó y el catalizador se regeneró utilizando una cinta de hidrógeno caliente. Durante la regeneración se mantuvo el flujo de hidrógeno hasta aproximadamente 0.16 kg/hora y la temperatura se incrementó a 309°C durante 13 horas. La temperatura se mantuvo a 309°C durante seis horas. El gas efluente se muestreó y los resultados se muestran en la figura 7.

Como se muestra en la Figura 7, el metano fue la especie dominante liberada, contando con casi el 59% de los 412 gramos de carbono quemados en la regeneración. El etano, propano y butano contaron para el 20, 9 y 2% del carbono total, respectivamente. También se desarrollaron parafinas ligeras incluyendo etano, propano y butano con las especies

de cadena más larga que se liberaron a temperaturas más bajas.

Ejemplo 5

La acumulación de parafinas durante la regeneración se utilizó para calcular los gramos totales de carbono retirados por gramo de catalizadores. La integración de las curvas de carbono mostradas en la Figura 3 proporcionó un volumen total de parafina emitida durante la regeneración que se convirtió en los gramos de carbono retirados del catalizador como se muestra a continuación.

$$\text{Metano: } 3931 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol}}{24.6 \text{ L}^*} \times \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CH}_4} \times \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 2.0 \text{ g C}$$

$$\text{Etano: } 504 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol}}{24.6 \text{ L}^*} \times \frac{2 \text{ mol C}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} \times \frac{12 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} = 0.5 \text{ g C}$$

* 24.6 l es la relación de volumétrica a molar a 25°C y a 1 atmósfera.

Con una carga de catalizador de 20.7 g, se retiró un total de 11% por peso de carbono del sistema.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la regeneración de un catalizador de hidrogenación que comprende:

proporcionar un catalizador de hidrogenación que
5 contiene depósitos carbonáceos;

lavar el catalizador de hidrogenación con un medio de lavado;

poner en contacto el catalizador de hidrogenación con hidrógeno;

10 mantener un flujo de hidrógeno sobre el catalizador de hidrogenación;

ajustar la presión en el catalizador de hidrogenación a una presión de regeneración desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente
15 3000 psig;

ajustar la temperatura del catalizador de hidrogenación a una temperatura de regeneración en el rango desde aproximadamente 250°C hasta aproximadamente 400°C;

en donde los depósitos carbonáceos se retiran del
20 catalizador de hidrogenación y el catalizador de hidrogenación se regenera de tal forma que puede reanudarse la hidrogenación.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de hidrogenación se lava con el medio de lavado a
25 una temperatura de lavado por debajo de aproximadamente 100°C.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el medio de lavado está en la fase líquida y el medio de lavado se selecciona del grupo que consiste de agua, un alcohol, una
30 cetona, un éter cíclico, un hidrocarburo oxigenado soluble en agua, y una combinación de cualquiera de dos o más de los

anteriores.

4. El método de la reivindicación 1, en donde la temperatura del catalizador de hidrogenación se ajusta a la temperatura de regeneración a una tasa de aproximadamente 5 20°C por hora hasta aproximadamente 100°C por hora y la temperatura de regeneración se mantiene durante al menos aproximadamente ocho horas.

5. El método de la reivindicación 1, en donde la presión de regeneración está en el rango desde 10 aproximadamente 600 psig hasta aproximadamente 1500 psig.

6. El método de la reivindicación 1, en donde aproximadamente el 98% de los depósitos carbonáceos se retira del catalizador de hidrogenación.

7. El método de la reivindicación 1, en donde el 15 catalizador de hidrogenación comprende un soporte y un miembro catalítico seleccionados del grupo que consiste de Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, Re, Cu, una aleación de al menos dos de los anteriores, y una combinación de al menos dos de los anteriores.

20 8. El método de la reivindicación 7, en donde el catalizador de hidrogenación comprende un soporte de carbono y el catalizador de hidrogenación se lava en presencia de hidrógeno para mantener un ambiente libre de oxígeno.

9. Un método para la hidrogenación de un azúcar y 25 la regeneración en línea de un catalizador de hidrogenación que contiene depósitos carbonáceos, que comprende:

hacer reaccionar catalíticamente en una fase líquida o de vapor una solución acuosa que comprende agua y un azúcar con hidrógeno en presencia del catalizador de 30 hidrogenación a una temperatura de hidrogenación y a una presión de hidrogenación;

remplazar la solución acuosa con un medio de lavado;

poner en contacto el catalizador de hidrogenación con hidrógeno;

5 mantener un flujo de hidrógeno sobre el catalizador de hidrogenación;

ajustar la presión sobre el catalizador de hidrogenación a una presión de regeneración en el rango desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente
10 3000 psig;

ajustar la temperatura del catalizador de hidrogenación a una temperatura de regeneración en el rango desde aproximadamente 250°C hasta aproximadamente 400°C y en donde los depósitos carbonáceos se retiran del catalizador de
15 hidrogenación y el catalizador de hidrogenación se regenera de tal forma que la hidrogenación puede reanudarse;

regresar el catalizador de hidrogenación a la temperatura de hidrogenación y a la presión de hidrogenación;
y

20 hacer reaccionar catalíticamente la solución acuosa con el hidrógeno en presencia del catalizador de hidrogenación a la temperatura de hidrogenación y a la presión de hidrogenación.

10. El método de la reivindicación 9, en donde el
25 catalizador de hidrogenación se lava con el medio de lavado a una temperatura de lavado por debajo de aproximadamente 100°C.

11. El método de la reivindicación 9, en donde el medio de lavado está en la fase líquida y el medio de lavado
30 se selecciona del grupo que consiste de agua, un alcohol, una cetona, un éter cíclico, un hidrocarburo oxigenado soluble en

agua y una combinación de cualquiera de dos o más de los anteriores.

12. El método de la reivindicación 9, en donde la temperatura del catalizador de hidrogenación se ajusta a la temperatura de regeneración a una tasa de aproximadamente 20°C por hora hasta aproximadamente 100°C por hora, la temperatura de regeneración se mantiene durante al menos aproximadamente ocho horas y la presión de regeneración está en el rango desde aproximadamente 600 psig hasta aproximadamente 1500 psig.

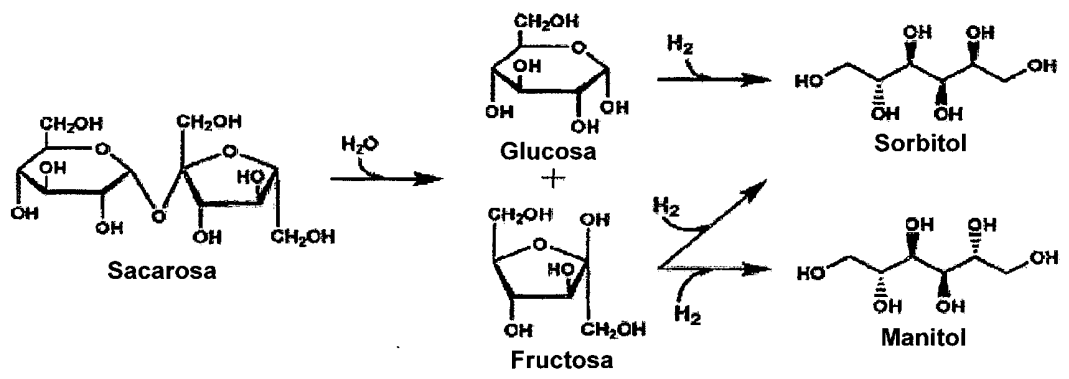
13. El método de la reivindicación 9, en donde aproximadamente el 98% de los depósitos carbonáceos se retira del catalizador de hidrogenación.

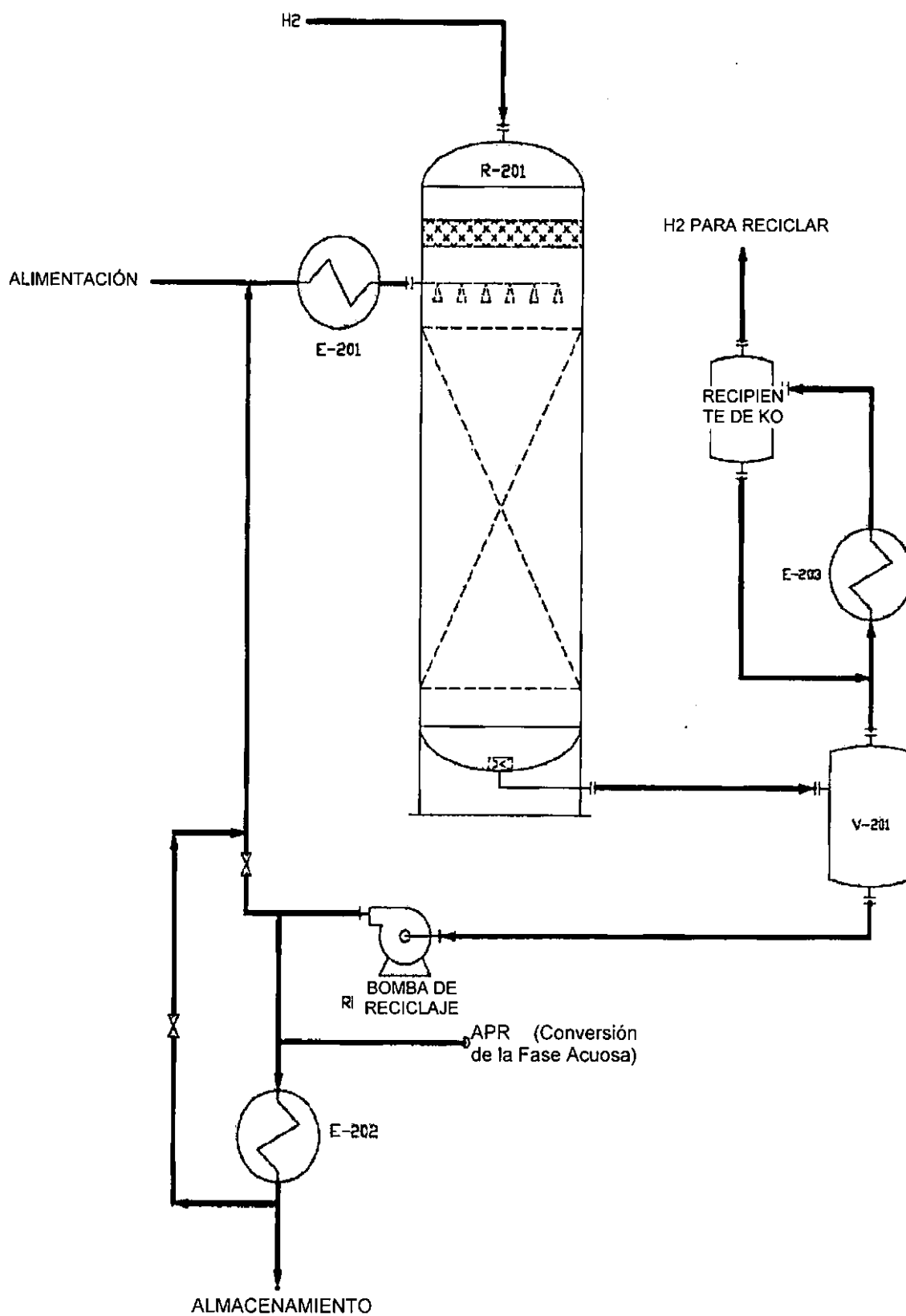
14. El método de la reivindicación 9, en donde el catalizador de hidrogenación comprende un soporte y un material catalítico seleccionado del grupo que consiste de Fe, Ru, Os, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, Ni, Re, Cu, una aleación de al menos dos de los anteriores, y una combinación de al menos dos de los anteriores.

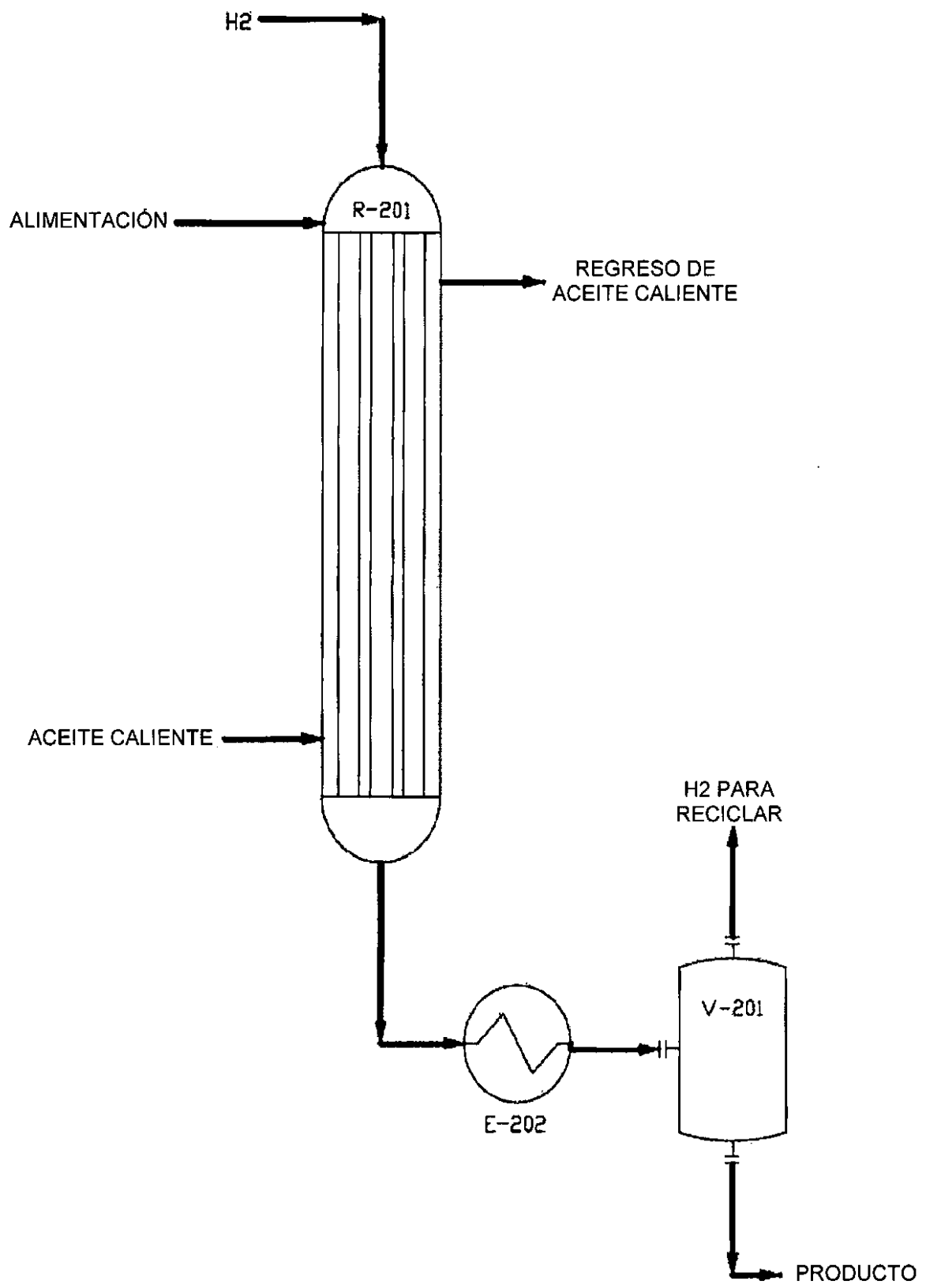
15. El método de la reivindicación 14, en donde el soporte es un soporte de carbono y el catalizador de hidrogenación se lava en presencia de hidrógeno para mantener un ambiente libre de oxígeno.

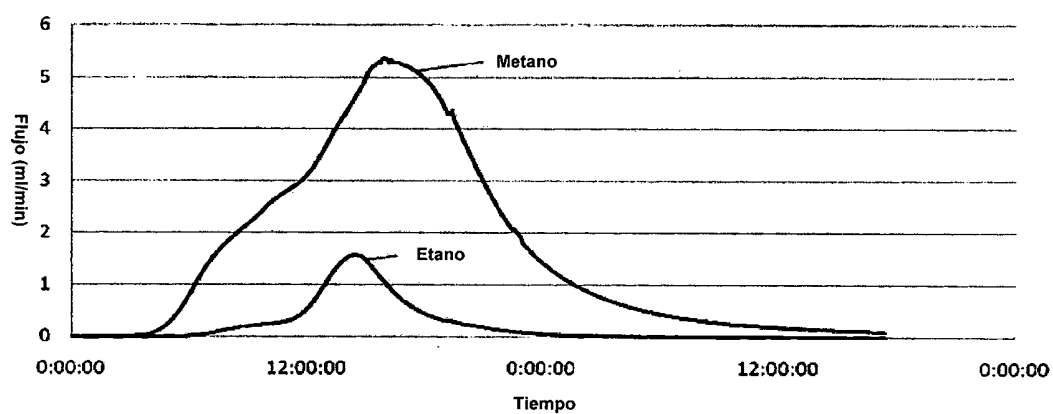
RESUMEN

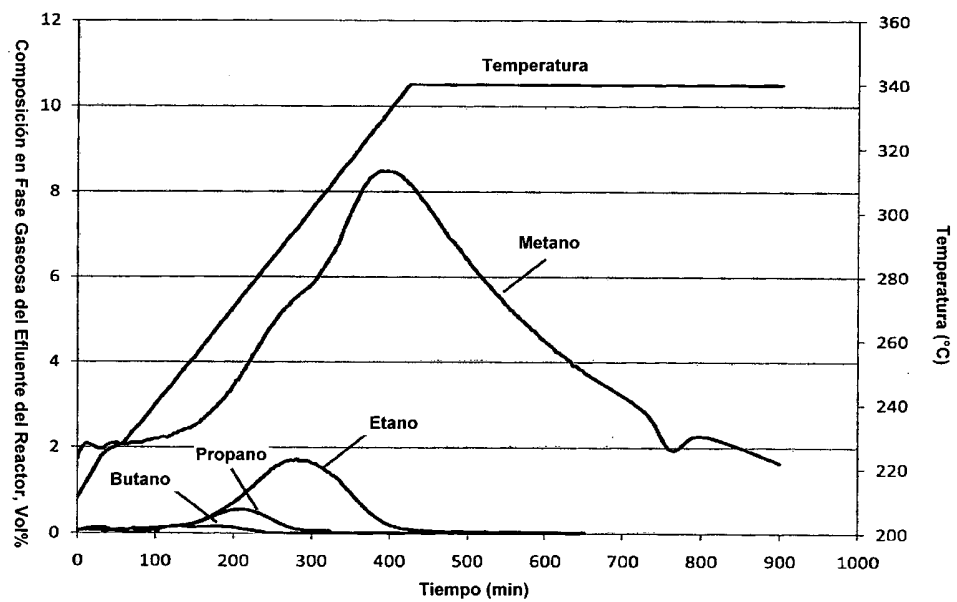
Se proporcionan procesos y sistemas de reactores para la conversión de azúcares a alcoholes sacarosos utilizando un catalizador de hidrogenación, que incluye
5 aparatos y métodos para la regeneración en línea del catalizador de hidrogenación para retirar depósitos carbonáceos.

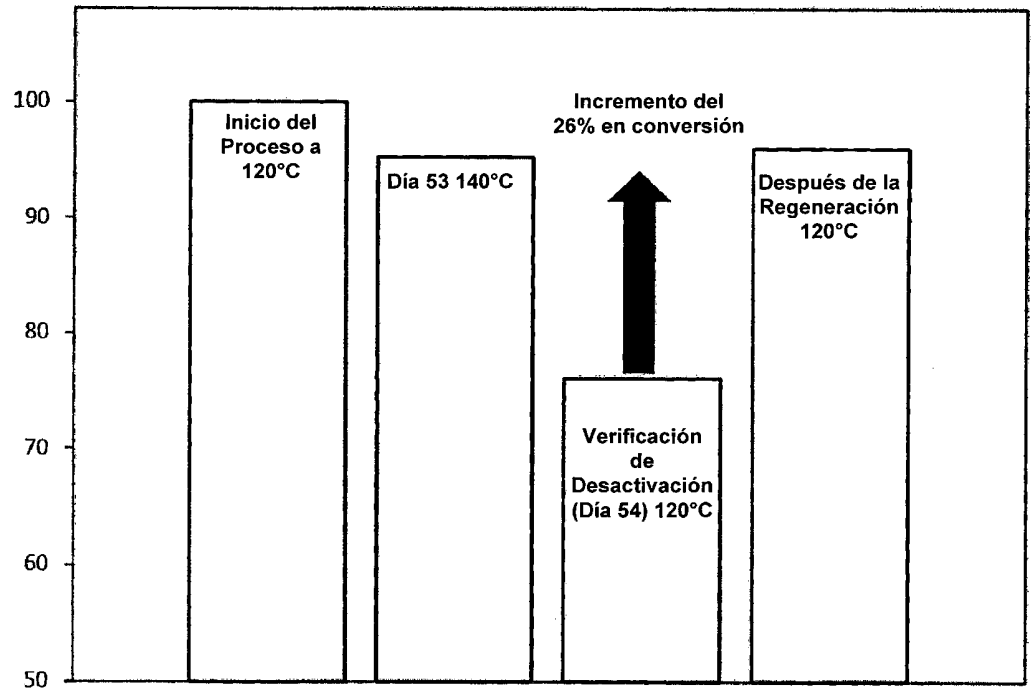


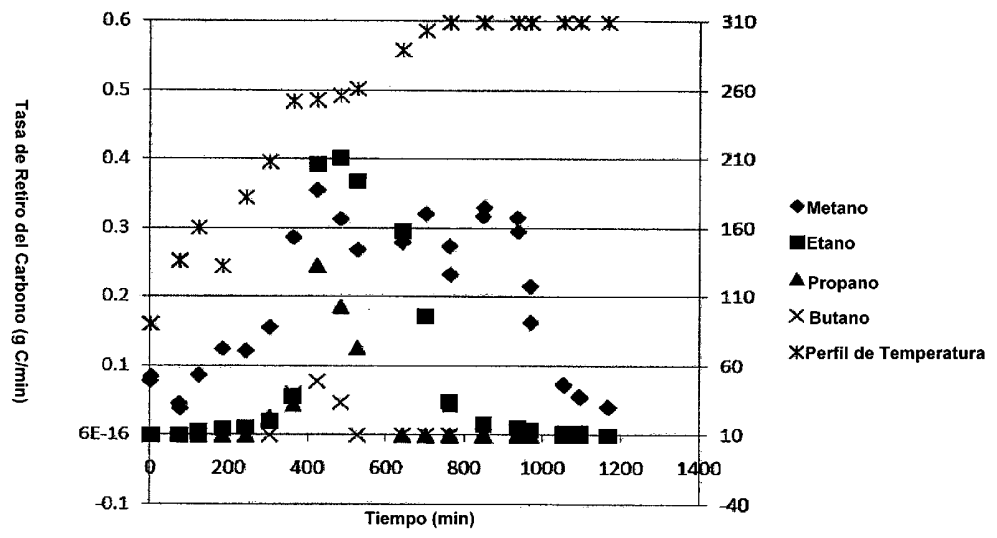












4056 URGENT

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO NIT : 800.176.089-2 - / -					
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA			No. 12 - 004247	
				Bogotá D.C., Enero 17 de 2012 - 10:46:09	
RECIBIDO DE : GOMEZ PINZON ASEMARCAS S.A.				NI 830.121.797	
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	425280752	13/01/2012	7.143.000.00
*** Conceptos Pagados ***					
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO			Vr. LINDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN			590.000.00	590.000.00
					\$590.000.00
=====					
SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**					
Responsable: _____					
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____					
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO					
					
No. 12-011007- -00000-0000					
Fecha: 2012-01-25 13:32:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR					
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI					
Act. 411 PRESENTACION Folios: 45					
Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia					
Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240					
Enero 17 de 2012 - 10:46:11					

4056 UIRENT

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO NIT : 800.176.089-2 - / -					
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA			No. 12 - 004251	
				Bogotá D.C., Enero 17 de 2012 - 10:46:09	
RECIBIDO DE : GOMEZ PINZON ASEMARCAS S.A.				NI 830.121.797	
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	425280752	13/01/2012	7.143.000.00
*** Conceptos Pagados ***					
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO	
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	150.000.00	150.000.00	
				\$150.000.00	
=====					
SON: **CIENTO CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**					
Responsable: 					
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____					
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 12-011007- -00000-0000 Fecha: 2012-01-25 13:32:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 45					
Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia					
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240					
Enero 17 de 2012 - 10:46:11					

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 12-011007- -00000-0000 Fecha: 2012-01-25 13:32:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 45
PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE ☐ 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 ☐