



REPUBLICA DE COLOMBIA

Industria y Comercio  
SUPERINTENDENCIA



# PATENTE DE INVENCION

EXPEDIENTE No.

08-75179

Contiene los documentos relativos a la solicitud de registro de:

Título : CATALIZADORES Y MÉTODOS PARA REFORMAR COMPUESTOS OXIGENADOS.

Clase : de la Clasificación Internacional de Niza

Solicitante : VIRENT ENERGY SYSTEMS.

De : WISCONSIN, USA

Apoderado : MAURICIO JARAMILLO

Yopotá, B.C., Julio de 2008

PET

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-075179-00000-0000

Fecha: 2008-07-21 16:55:02 Dep. 2020 NUECREACION  
Tra. 11 PATENTEYII Eje: 379 FASENACIONALII  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 188

## FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21 Julio 2008

①

☒ Patente de Invención.

SOLICITUD DE :

☐ Patente de Modelo de Utilidad☒ Capítulo I☒

Capítulo II

②

SOLICITANTE  
(71)

Nombre: VIRENT ENERGY SYSTEMS

Dirección: 3571 ANDERSON STREET  
MADISON, WISCONSIN 53704  
(ESTADOS UNIDOS DE AMERICA)

Teléfono: Fax:

E-Mail:

Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

IDENTIFICACION

C.C.

NIT

C.E.

Otro

Número

③

REPRESENTANTE  
O APODERADO

Nombre: MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO

Dirección: CRA 9 No 73-24, BOGOTA COLOMBIA

Teléfono: 310 7055 Fax: 310 6657

E-Mail: mjaramillo@gomezpinzon.com

IDENTIFICACIÓN

C.C.

NIT

C.E.

Otro

Número

80.421.942

TP

74.555

C.S.J.

④

INVENTOR (ES)  
(72)Nombre: CORTRIGHT, Randy, D.  
VOLLENDORF, Nicholas, W.  
HORNEMANN, Charles, C.  
MCMAHON, Shawn, P.202 N ALLEN STREET, MADISON, WI 53726  
ESTADOS UNIDOS DE AMERICADIRECCIÓN: 4185 SOUTH VICTORIA CIRCLE, NEW  
BERLIN, WI 53151, ESTADOS UNIDOS DE  
AMERICA326 NORTH STREET, MADISON, WI 53704  
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA5949 SCHUMANN DRIVE, MADISON, WI 53711  
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

C.C.

NIT

⑤

PTC (86)

Solicitud internacional No. PCT/US2006/048030 Fecha 18.12.2006

Publicación Internacional No. WO 2007/075476 A2 Fecha 05.07.2007

⑥

TITULO (54)

CATALIZADORES Y MÉTODOS PARA REFORMAR COMPUESTOS OXIGENADOS

⑦

Clasificación Internacional (51)

C01B 3/32 (2006.01), B01J 23/656 (2006.01), B01J 23/889 (2006.01), B07C 1/20 (2006.01)

⑧

Primidad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

ESTADOS UNIDOS DE  
AMERICA

(32) Fecha

21/12/2005

(31) Número de Solicitud

60/752,485

⑨

Comprobante de pago No.

Fecha:

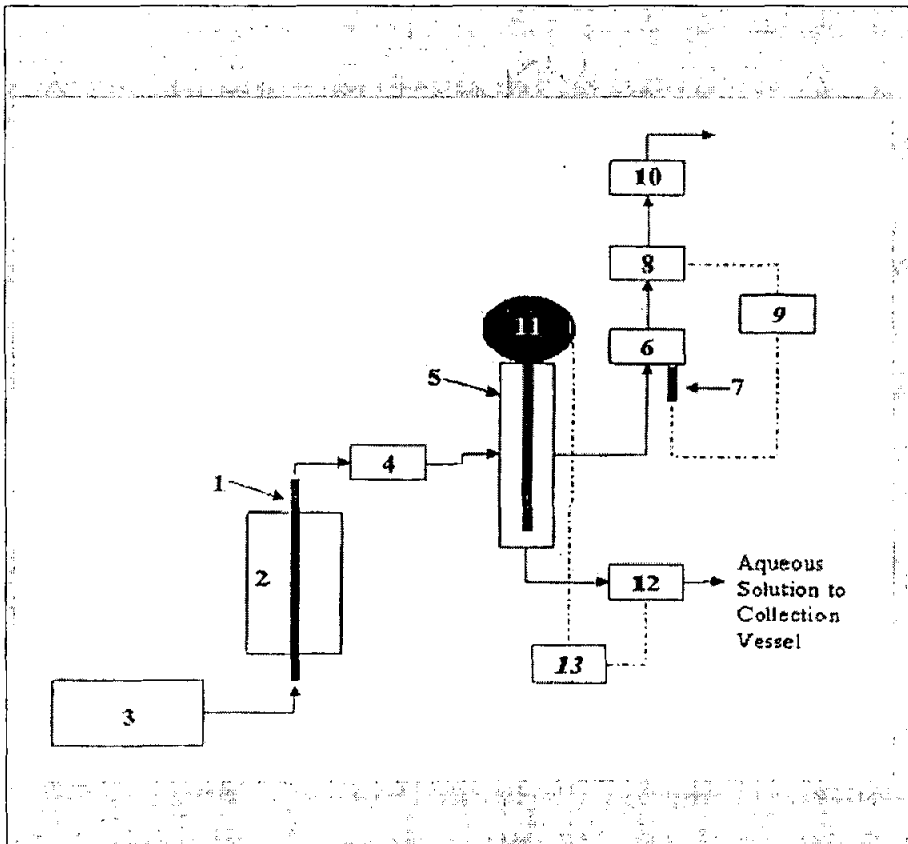
10

### 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
- ☐ 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

11

### FIGURA CARACTERISTICA:



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.J.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

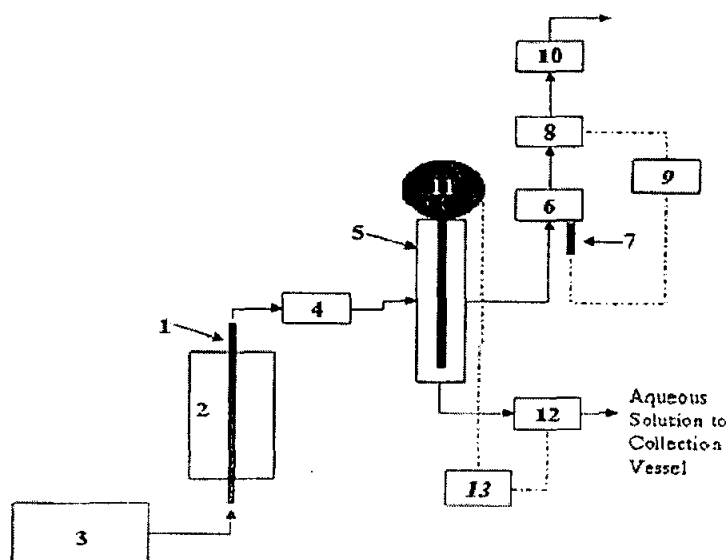
EXTRACTO PARA PUBLICACION

SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT

|                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) N. De solicitud :<br><br>(22) fecha de solicitud :<br><br>(30) prioridad (31) No. Prioridad (32) fecha<br>60/752,485 - 21/12/2005 - US<br>(33) país<br>ESTADOS UNIDOS DE AMERICA                           | (51) Int. Cl:<br>C01B 3/32 (2006.01), B01J 23/656 (2006.01), B01J 23/889 (2006.01), B07C 1/20 (2006.01)<br>(71) Solicitante (s)<br>VIRENT ENERGY SYSTEMS<br>(72) Inventor (es)<br>CORTRIGHT, Randy, D.<br>VOLLENDORF, Nicholas, W.<br>HORNEMANN, Charles, C.<br>MCMAHON, Shawn, P.<br>(74) Apoderado:<br>MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO |
| (85) Fecha limite inicio fase nacional:<br>21.07.2008<br>(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT<br>Fecha de presentación de la solicitud: 18.12.2006<br>No. De solicitud: PCT/US2006/048030 | (87) publicación internacional<br><br>fecha (dd/mm/aa): 05.07.2007<br>N. publicación: WO 2007/075476 A2                                                                                                                                                                                                                               |
| (54) Título:<br><br>CATALIZADORES Y MÉTODOS PARA REFORMAR COMPUESTOS OXIGENADOS                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |

## RESUMEN

Se describen catalizadores y métodos que pueden reformar soluciones acuosas de compuestos oxigenados tal como etilenglicol, glicerol, alcoholes sacarosos y azúcares para generar productos tales como hidrógeno y alcanos. En algunas modalidades, las soluciones acuosas que contienen al menos 20% en peso de los compuestos oxigenados pueden reformarse a través de un catalizador que comprende un metal de transición del Grupo VIII y un metal de transición del Grupo VIIB, preferentemente soportados sobre un catalizador soportado por carbón activado. En otras modalidades, los catalizadores se proporcionan para la producción de hidrógeno o alcanos a temperaturas de reacción menores a 300°C. Se describe y reivindica un método para mezclar químicos en una corriente de proceso de tubería de pasta papelera fluida en un proceso de fabricación de papel. Los químicos se agregan a una porción de la corriente de proceso extraída de la tubería de pasta papelera fluida. La mezcla se alimenta después a la tubería de pasta papelera fluida para mezclarla con dicha corriente de proceso.

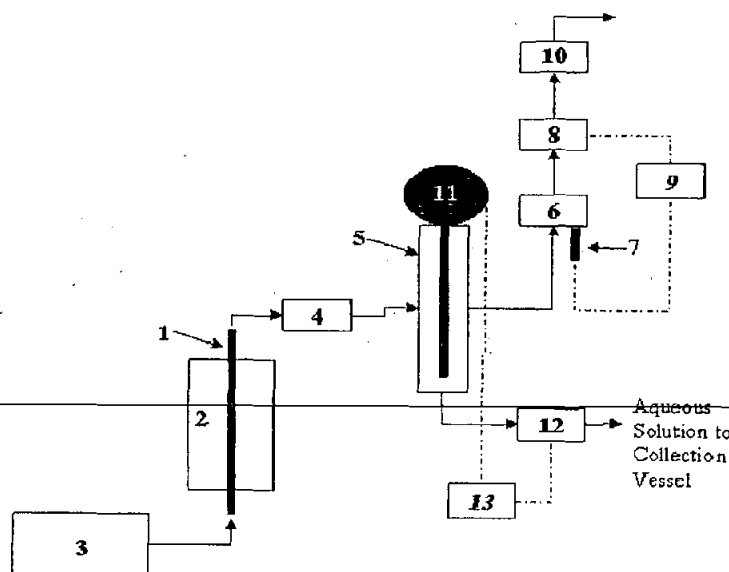


1. The first step in the process is to identify the problem or issue that needs to be addressed. This involves gathering information and understanding the context of the problem.

**(10) International Publication Number**  
**WO 2007/075476 A2**

- [Continued on next page]

WO 2007/075476 A2



**(57) Abstract:** Disclosed are catalysts and methods that can reform aqueous solutions of oxygenated compounds such as ethylene glycol, glycerol, sugar alcohols, and sugars to generate products such as hydrogen and alkanes. In some embodiments, aqueous solutions containing at least 20 wt% of the oxygenated compounds can be reformed over a catalyst comprising a Group VIII transition metal and a Group VIIB transition metal, preferably supported on an activated carbon-supported catalyst. In other embodiments, catalysts are provided for the production of hydrogen or alkanes at reaction temperatures less than 300°C.

5

WO 2007/075476 A2



**Published:**

— without international search report and to be republished  
upon receipt of that report

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

## CATALYSTS AND METHODS FOR REFORMING OXYGENATED COMPOUNDS

### FEDERALLY SPONSORED RESEARCH OR DEVELOPMENT

**[0001]** This invention was made with United States government support awarded by DOC NIST ATP Grant No 70NANB3H3014 and DOE Grant No. DE-FG36-04GO14258. The United States has certain rights in this invention.

### TECHNICAL FIELD

**[0002]** The present invention is directed to catalysts and methods for reforming oxygenated compounds, including biomass-derived compounds, to form products such as hydrogen or alkanes via reforming processes, such as aqueous-phase reforming. Catalysts and processes disclosed herein can be used, for example, to reform aqueous solutions of glycerol, sugar alcohols, sugars or polyols such as ethylene glycol and propylene glycol, as well as hydrocarboxylic acids.

### BACKGROUND

**[0003]** There are finite quantities of nonrenewable fossil fuels such as crude oil and natural gas that are currently being utilized to generate energy. Biomass (plant-derived material) is one the most important renewable energy resources. The conversion of biomass to fuels, chemicals, materials and power reduces the dependence on foreign oil and natural gas. Currently, biomass provides the only renewable alternative for liquid transportation fuel. Biomass use strengthens rural economies, decreases America's dependence on imported oil, reduces air and water pollution, and reduces greenhouse gas emissions.

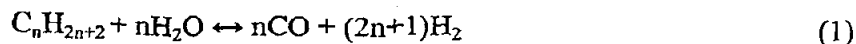
---

**[0004]** A key challenge for promoting and sustaining the vitality and growth of the industrial sector is to develop efficient and environmentally benign technologies for generating fuels, such as hydrogen, from renewable resources. The generation of energy from renewable resources such as biomass, reduces the net rate of production of carbon dioxide, an important greenhouse gas that contributes to global warming. This is because the biomass itself consumes carbon dioxide during its life cycle.

[0005] Aqueous-Phase Reforming (APR) is a catalytic reforming process that generates hydrogen-rich fuel gas from oxygenated compounds derived from biomass (glycerol, sugars, sugar alcohols). The resulting fuel gas may be used as a fuel source for electricity generation via PEM fuel cells, solid-oxide fuel cells, internal combustion engines genset, or gas turbine genset. APR processes may generate light hydrocarbons (e.g. methane, ethane, propane, butane, propane, and hexane) and/or hydrogen by the reaction of oxygenated compounds with liquid water at low temperatures (e.g., less than 300°C). The key breakthrough of the APR process is that the reforming can be done in the liquid phase. The APR process can occur at temperatures (e.g., 150°C to 270°C) where the water-gas shift reaction is favorable, making it possible to generate hydrogen with low amounts of CO in a single chemical reactor. Advantages of the APR process include: (i) performing the reaction at pressures (typically 15 to 50 bar) where the hydrogen-rich effluent can be effectively purified; (ii) generation of hydrogen-rich fuel gas at low temperatures without the need to volatilize water, which represents a major energy saving; (iii) operation at temperatures where the water-gas shift reaction is favorable, making it possible to generate high quality fuel gas with low amounts of CO in a single chemical reactor, (iv) operation at temperatures which minimize undesirable decomposition reactions typically encountered when carbohydrates are heated to elevated temperatures, and (v) utilization of agricultural derived feedstocks found in the United States.

[0006] The APR process takes advantage of the thermodynamic properties of oxygenated compounds containing a C:O stoichiometry of 1:1 to generate hydrogen from these oxygenated compound at relatively low temperatures in a single reaction step (see Figure 1), in contrast to certain multi-reactor systems used for producing hydrogen via steam reforming of hydrocarbons. Figure 1 was constructed from thermodynamic data obtained from Chemical Properties Handbook, C.L. Yaws, McGraw Hill, 1999.

[0007] Reaction conditions for producing hydrogen from hydrocarbons can be dictated by the thermodynamics for the steam reforming of the alkanes to form CO and H<sub>2</sub> (reaction 1) and the water-gas shift reaction to form CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> from CO (reaction 2).





[0008] Figure 1 shows changes in the standard Gibbs free energy ( $\Delta G^\circ/\text{RT}$ ) associated with reaction 1 for a series of alkanes ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), normalized per mole of CO produced. The steam reforming of alkanes is thermodynamically favorable (i.e., negative values of  $\Delta G^\circ/\text{RT}$ ) at temperatures higher than about 675 K. Oxygenated hydrocarbons having a C:O ratio of 1:1 produce CO and  $\text{H}_2$  according to reaction 3.

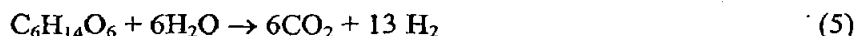


[0009] Relevant oxygenated hydrocarbons having a C:O ratio of 1:1 include methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), ethylene glycol ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ), glycerol ( $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ ), and sorbitol ( $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$ ). On Figure 1, dotted lines show values of  $\ln(P)$  for the vapor pressures versus temperature of  $\text{CH}_3(\text{OH})$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ , and  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$  (pressure in units of atm). Figure 1 shows that steam reforming of these oxygenated hydrocarbons to produce CO and  $\text{H}_2$  may be thermodynamically favorable at significantly lower temperatures than those required for alkanes with similar numbers of carbon atoms. Accordingly, the steam reforming of oxygenated hydrocarbons having a C:O ratio of 1:1 would offer a low-temperature route for the formation of CO and  $\text{H}_2$ . Figure 1 also shows that the value of  $\Delta G^\circ/\text{RT}$  for water-gas shift of CO to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  is more favorable at lower temperatures. Therefore, it is possible to produce  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  from steam reforming of oxygenated compounds utilizing a single-step catalytic process, since the water-gas shift reaction is favorable at the same low temperatures where steam reforming of carbohydrates is possible.

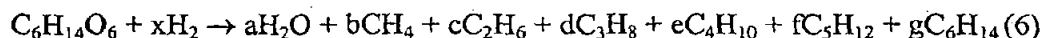
[0010] While Figure 1 shows that the conversion of oxygenated compounds in the presence of water to  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  is highly favorable at this low temperature, the subsequent reaction of  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  to form alkanes ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) and water is also highly favorable at low temperatures. For example, the equilibrium constant at 500 K for the conversion of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  to methane (reaction 4) is of the order of 1010 per mole of  $\text{CO}_2$ .



[0011] The reforming reaction can be optimized not only to yield hydrogen, but to yield hydrocarbons. For example, the complete reforming of sorbitol yields 13 moles of hydrogen for every 6 moles of CO<sub>2</sub> produced:



[0012] However, the more thermodynamically favored reaction consumes the hydrogen to yield a mixture of water and hydrocarbons:



[0013] Referring to Figure 2, the individual reactions for the production of methane, ethane, and hexane are all thermodynamically favored (i.e.,  $\Delta G^\circ/RT < 0$ ) across the entire temperature range presented in the graph. Moreover, production of these hydrocarbons is more favorable than the generation of hydrogen from the reaction of water with sorbitol. The thermodynamics for the formation of propane, butane, and pentane fit smoothly within the homologous series (between ethane and hexane), but these traces have been omitted from Figure 2 for clarity. Thus, as described in full below, the present reaction can be optimized to yield a product mixture comprising almost exclusively hydrocarbons rather than hydrogen. Figure 2 was constructed from thermodynamic data obtained from Chemical Properties Handbook, C.L. Yaws, McGraw Hill, 1999.

[0014] U.S. Patent 6,699,457 to Cortright et al., as well as published U.S. patent application US 2005/0207971 A1 with serial no. 11/124,717 and filed May 9, 2005, which are incorporated herein by reference, disclose a method of producing hydrogen from oxygenated hydrocarbon reactants, including examples showing conversion of feedstocks comprising up to 10% glycerol, glucose, or sorbitol to hydrogen. The method can take place in the vapor phase or in the condensed liquid phase. The method can include the steps of reacting water and a water-soluble oxygenated hydrocarbon having at least two carbon atoms, in the presence of a metal-containing catalyst. The catalyst contains a metal selected from the group consisting of Group VIII transitional metals, alloys thereof, and mixtures thereof. The disclosed method can be run at lower temperatures than those used in the conventional steam reforming of alkanes.

[0015] U.S. Patent 6,953,873 to Cortright et al., which is incorporated herein by reference, discloses a method of producing hydrocarbons from oxygenated hydrocarbon reactants, such as glycerol, glucose, or sorbitol. The method can take place in the vapor phase or in the condensed liquid phase (preferably in the condensed liquid phase). The method can include the steps of reacting water and a water-soluble oxygenated hydrocarbon having at least two carbon atoms, in the presence of a metal-containing catalyst. The catalyst can contain a metal selected from the group consisting of Group VIIIB transitional metals, alloys thereof, and mixtures thereof. These metals can be supported on supports that exhibit acidity or the reaction is conducted under liquid-phase conditions at acidic pHs. The disclosed method allows the production of hydrocarbon by the liquid-phase reaction of water with biomass-derived oxygenated compounds.

[0016] U.S. Patent Nos. 6,964,757 and 6,964,758 to Cortright et al., which are incorporated herein by reference, disclose a method of producing hydrogen from oxygenated hydrocarbon reactants, such as methanol, glycerol, sugars (e.g. glucose and xylose), or sugar alcohols (e.g. sorbitol). The method can take place in the condensed liquid phase. The method can include the steps of reacting water and a water-soluble oxygenated hydrocarbon in the presence of a metal-containing catalyst. The catalyst contains a metal selected from the group consisting of Group VIIIB transitional metals, alloys thereof, and mixtures thereof. The disclosed method can be run at lower temperatures than those used in the conventional steam reforming of alkanes.

[0017] U.S. Patent No. 4,223,001 to Novotny et al. discloses methods of generating hydrogen from an aqueous feedstock comprising a water-soluble alcohol, such as methanol or ethylene glycol, using a catalyst comprising a Group VIII metal, such as a homogeneous rhodium-containing catalyst (e.g.,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in the aqueous phase).

[0018] Cortright et al. describe the conversion of oxygenated compounds, methanol, ethylene glycol, glycerol, sorbitol, and glucose via aqueous phase reforming over a 3% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst. Reaction temperatures ranged from 498 to 538 K, system pressures ranged between 29 and 56 bar, and feed concentrations of 1 wt% oxygenated compound. Cortright, R.D.; Davda, R.R.; Dumesic J.A., Nature, Vol. 418, p. 964, 2002.

[0019] Davda et al. describe reaction kinetic studies of aqueous-phase reforming of 10 wt% ethylene glycol solutions over silica-supported metal catalysts. Reaction

temperatures for this investigation were 483 and 498 K and reaction pressure of 22 bar. Results from this paper show that the overall catalytic activity of these catalyst decreases in the following order: Pt~Ni>Ru>Rh~Pd>Ir. Davda, R.R.; Shabaker J.W.; Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A.; Appl. Cat. B: Environmental, Vol 43, p. 13, 2003.

[0020] Shabaker et al. describe reaction kinetic studies of aqueous-phase reforming of 10 wt% ethylene glycol solutions over Pt-black and Pt supported on TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, activated carbon, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, and ZnO. Reaction temperatures were 483 and 498 K, and the reaction pressures were 22.4 and 29.3 bar, respectively. High activity for the production of H<sub>2</sub> by aqueous-phase reforming was observed over Pt-black and over Pt supported on TiO<sub>2</sub>, carbon, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; moderate catalytic activity for the production of hydrogen is demonstrated by Pt supported on SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>; and lower catalytic activity is exhibited by Pt supported on CeO<sub>2</sub>, ZnO, and SiO<sub>2</sub>. Pt supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and to a lesser extent ZrO<sub>2</sub>, exhibits high selectivity for production of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> from aqueous-phase reforming of ethylene glycol. Shabaker, J.W.; Huber, G.W.; Davda, R.R.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A.; Catalysis Letters, Vol. 88, p. 1, 2003.

[0021] Davda et al. describe reaction conditions desired to generate hydrogen with low concentrations of CO via aqueous-phase reforming of ethylene glycol over a 3% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Reaction temperatures ranged from 498 K to 512 K, system pressure between 25.8 to 36.2 bar, and ethylene feed concentrations between 2 and 10 wt%. Davda, R. R.; Dumesic J.A.; Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 42, p. 4068, 2003.

[0022] Huber et al. describe the reaction of sorbitol to produce C1 through C6 alkanes over platinum-based catalyst with varying amounts of hydrogen added as a co-feed. In this paper, the platinum was loaded on either alumina or silica-alumina. This paper discussed the mechanism for this process through a bi-functional route involving acid-catalyzed dehydration reaction followed by a metal catalyzed hydrogenation reaction.

Reaction temperatures were between 498 and 538 K, pressures between 25.8 to 60.7 bar, and feed concentrations of 5 wt% sorbitol. Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A., Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 43, p. 1549, 2004.

[0023] Davda et al. review aqueous-phase reforming of oxygenated compounds. Discussed are the effects of supports, supported metals, reaction conditions, and reactor configurations. Concentrations of oxygenated compounds were less than 10% in this

paper. Davda, R.R.; Shabaker J.W.; Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A.; Appl. Cat. B: Environmental, Vol 56, p. 171, 2005.

[0024] Huber et al. describe the effectiveness of tin modified nickel-based catalyst for the aqueous-phase reforming of oxygenated compounds such as ethylene glycol, glycerol, and sorbitol at 498 K and 538 K. Concentrations of oxygenated compounds studies in this investigation were less than 5 wt%. Huber, G.W.; Shabaker, J.W.; Dumesic, J.A.; Science, Vol. 300, p. 2075, 2003.

[0025] Previous patents and literature describe methods for the aqueous-phase reforming of water soluble oxygenated compounds at concentrations of 10 wt% or lower. Energy balances on the APR system indicate that significant energy losses can occur because of vaporization of water in the reactor system to maintain the partial pressure of water in the hydrogen gas bubbles formed in the reactor.

[0026] Thus, there exists a need for catalyst systems and processes that have higher activity levels to support high conversion of high concentrations of oxygenated hydrocarbon feedstocks in an aqueous reforming system.

## SUMMARY

[0027] In a first embodiment, reforming catalysts are provided. The reforming catalysts preferably comprise a mixture of Group VIIB and Group VIII transition metals and mixtures thereof. Preferably, the reforming catalyst comprises Re and at least one transition metal selected from the group consisting of: Ir, Ni, Pd, Pt, Rh and Ru. Optionally, the catalyst further comprises Ce or La. Examples of suitable bimetallic catalysts include: IrRe, NiRe, PdRe, PtRe, Rh<sub>3</sub>Re, RhRe, and RuRe. Pt<sub>1.0</sub>Re<sub>2.5</sub> is an example of one particularly preferred catalyst.

[0028] The reforming catalyst can be adhered to an aqueous-stable support. For example, the catalyst can be adhered to a support comprising one or more materials selected from the group consisting of: carbon, zirconia, titania or ceria. Preferably, the catalyst is adhered to a carbon support. Carbon supports can be modified with other materials such as titanium, vanadium, tungsten or rhenium. In one particular aspect, the catalyst can be adhered to a support such that the combination of the catalyst and the support comprises 0.25 % - 10% by weight of the Group VIII metal on the catalyst, and

the catalyst comprises Re and the Group VIII metal. The atomic ratio of Re to the Group VIII metal is preferably between 0.25 to 10. One preferred catalyst comprises  $Pt_{1.0}Re_{2.5}$  adhered to a carbon support.

[0029] In a second embodiment, methods of reforming an oxygenated hydrocarbon from a feedstock solution of oxygenated hydrocarbon are provided that comprise the step of contacting the feedstock solution with a reforming catalyst. The oxygenated hydrocarbon is preferably a water-soluble hydrocarbon, including polyol compounds, with any suitable number of carbon atoms, such as water-soluble oxygenated hydrocarbons with 1 to 12 carbon atoms, preferably 1 to 6 carbons. Examples of preferred oxygenated hydrocarbons include ethylene glycol, glycerol, and sorbitol. Methods of reforming an oxygenated hydrocarbon include methods of producing hydrogen, as well as methods of producing mixtures of hydrogen and alkanes, from one or more oxygenated hydrocarbons in a feedstock. The feedstock solution can be an aqueous solution with at least 20 weight percent of the total feedstock solution of an oxygenated hydrocarbon having at least one oxygen. For example, the feedstock solution can comprise at least about 20%, 30%, 40%, or 50% of the oxygenated hydrocarbon.

[0030] The feedstock solution can be contacted with the reforming catalyst under conditions of reaction temperature and reaction pressure effective to produce hydrogen gas, as described herein. The reaction temperature and pressure are preferably selected to maintain the feedstock in the liquid phase. For example, the reaction temperature can be between about 80°C and about 300°C and the reaction pressure can be between about 10 bar (145 psi) and about 90 bar (1300 psi). More preferably, the reaction temperature can be between about 120°C and about 300°C, even more preferably between about 150°C and about 300°C, and the reaction pressure can be between about 10 bar (145 psi) and about 50 bar (725 psi). Liquid-phase modifiers such as water-soluble salts of alkali or alkali earth metals can optionally be added to the feedstock at a range of between 0.1 to 10 wt% of the aqueous-solution to optimize reaction products. For example, addition of compounds to increase the pH of the feedstock can increase the amount of hydrogen production in the reaction products.

[0031] The methods of reforming oxygenated hydrocarbons may produce a variety of useful reaction products, such as hydrogen, carbon dioxide and/or light hydrocarbons

(e.g., methane, ethane, propane, butane, and pentane) from a feedstock comprising sorbitol or glycerol. In one aspect, methods of alkane production are provided that include contacting the feedstock solution with a reforming catalyst. The feedstock may include an aqueous solution having about 10-60% of one or more  $C_1$ - $C_6$  oxygenated hydrocarbon, preferably glycerol, ethylene glycol, and/or sorbitol. The feedstock may be contacted with a catalyst comprising one or more metals selected from the group consisting of platinum, rhodium and rhenium. In another aspect, methods of hydrogen production are provided that includes contacting the feedstock solution with a suitable reforming catalyst, as described herein.

**[0032]** In a third embodiment, methods of making a reforming catalyst are provided. In one aspect, a method of preparing a catalyst can include the step of oxidizing a carbon support by heating the carbon support to a temperature of about 450°C, introducing air to form an activated carbon support, and contacting the carbon support with a catalyst. For example, activated carbon can be heated to a desired temperature in a stream of inert gas, such as nitrogen, and then contacted with a stream of air at a suitable flow rate, added to the nitrogen. The carbon can be treated for a suitable period and then allowed to cool under flowing nitrogen. The method of preparing a catalyst further comprises the step of incorporating a metal oxide in the activated carbon support by insipient wetting of the activated carbon support with a solution comprising a metal alkoxide comprising the metal oxide. Preferably, the metal oxide is incorporated without suspending the carbon support in solvent. For example, functionalized carbon surfaces can be modified by impregnation of metal oxides prior to impregnation of catalyst precursors. Organic solutions of suitable metal oxides, such as titanium n-butoxide or vanadium oxide triisopropoxide in anhydrous isopropanol, can be added by incipient wetting to air oxidation functionalized carbon, and the wetted carbon can be subsequently dried.

---

## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

**[0033]** Figure 1 is a graph depicting the thermodynamics for the conversion of hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons to carbon monoxide and hydrogen ( $H_2$ );

**[0034]** Figure 2 is a graph depicting the thermodynamics for the conversion of sorbitol to hydrogen, carbon dioxide, water and various hydrocarbons;

15

[0035] Figure 3 is a graph depicting the effect of feed composition on thermal efficiency at 100% conversion in an aqueous phase reforming system;

[0036] Figure 4 is a schematic diagram of a reactor system that can be used to evaluate the aqueous phase reforming activity of catalysts according to an embodiment of the present invention; and

[0037] Figure 5 is a graph depicting the conversion of Glycerol to Gas Phase Products using aqueous phase reforming according to one embodiment of the present invention.

#### DETAILED DESCRIPTION

[0038] Various methods are described herein for reforming high concentrations of oxygenated hydrocarbons with water at low temperatures and in the liquid-phase. Unless otherwise indicated, the following terms shall be defined herein as indicated below.

[0039] The term "reforming" shall generically denote the overall reaction of an oxygenated hydrocarbon and water to yield a product mixture comprising hydrocarbons and/or hydrogen and CO<sub>2</sub>, regardless of whether the reaction takes place in the gaseous phase or in the condensed liquid phase. Where the distinction is important, it shall be so noted.

[0040] The term "Group VIII" transition metal refers to an element selected from the group consisting of: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Hs, Mt and Ds, in any oxidation state.

[0041] The term "Group VIIB" transition metal refers to an element selected from the group consisting of: Mn, Tc, Re and Bh, in any oxidation state.

[0042] When the reforming of oxygenated hydrocarbons is carried out in the liquid phase, the present invention makes it possible to produce hydrocarbons from aqueous solutions of oxygenated hydrocarbons having limited volatility, such as sugars (glucose and xylose) and heavier molecular weight polyols such as xylitol and sorbitol.

[0043] Abbreviations and Definitions:

[0044] "GC"=gas chromatograph or gas chromatography.

[0045] "GHSV"=gas hourly space velocity.

- [0046] "psig"=pounds per square inch relative to atmospheric pressure (i.e., gauge pressure).
- [0047] "Space Velocity"=the mass/volume of reactant per unit of catalyst per unit of time.
- [0048] "TOF"=turnover frequency.
- [0049] "WHSV"=weight hourly space velocity=mass of oxygenated compound per mass of catalyst per h.
- [0050] "WGS"=water-gas shift.

#### Oxygenated Hydrocarbons

[0051] Oxygenated hydrocarbons for the reforming processes described herein are preferably water-soluble. Desirably, the oxygenated hydrocarbon has from 1 to 12 carbon atoms, and more preferably from 1 to 6 carbon atoms. For feedstock concentrations of about 30% oxygenated hydrocarbons with 1 to 6 carbon atoms are particularly preferred. Preferred oxygenated hydrocarbons comprise at least 1 oxygen atom in the oxygenated hydrocarbon, and oxygen-to-carbon ratios ranging from 0.50:1.00 to 1.50:1.00, including ratios of 0.25:1.00, 0.33:1.00, 0.66:1.00, 0.75:1.00, 1.00:1.00, 1.25:1.00, 1.5:1.00, as well as ratios therebetween. Preferably oxygenated hydrocarbons have an oxygen-to-carbon ratio of 1:1. The oxygenated hydrocarbon can also be a polyol. Nonlimiting examples of preferred water-soluble oxygenated hydrocarbons can be selected from the group consisting of: methanol, ethanol, ethanediol, ethanedione, acetic acid, propanol, propanediol, propionic acid, glycerol, glyceraldehyde, dihydroxyacetone, lactic acid, pyruvic acid, malonic acid, butanediols, butanoic acid, aldotetroses, tautaric acid, aldopentoses, aldohexoses, ketotetroses, ketopentoses, ketohexoses, and alditols. From among the 6-carbon oxygenated hydrocarbons, aldohexoses and corresponding alditols are particularly preferred, with glucose and sorbitol being the most preferred. Xylose, arabinose, arabinol and xylitol are particularly preferred oxygenated compounds having 5 carbon atoms. Sucrose is a preferred oxygenated hydrocarbon having more than 6 carbon atoms.

[0052] Vapor-phase reforming requires that the oxygenated hydrocarbon reactants have a sufficiently high vapor pressure at the reaction temperature so that the reactants are

17

in the vapor phase. In particular, the oxygenated hydrocarbon compounds preferred for use in the vapor phase method of the present invention include, but are not limited to, methanol, ethanol, ethanediol, glycerol, and glyceraldehyde. When the reaction is to take place in the liquid phase, sugars such as sucrose, glucose, xylose and polyols such as xylitol and sorbitol are the most preferred oxygenated hydrocarbons.

[0053] In the methods of the present invention, the oxygenated hydrocarbon compound is preferably combined with water to create an aqueous solution. The water-to-carbon ratio in the solution is preferably from about 0.5:1 to about 7:1, including ratios therebetween such as 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 and any ratios between these values. This range is provided as one example of a non-limiting, preferred range. Water-to-carbon ratios outside this range are also included within the scope of this invention. The feedstock solution can be an aqueous solution with at least 20 weight percent of the total feedstock solution of an oxygenated hydrocarbon having at least one oxygen. For example, the feedstock solution can comprise at least about 20%, 30%, 40%, 50% or 60% of one or more oxygenated hydrocarbons. Unless otherwise specified, references to a percentage of oxygenated hydrocarbon in the feedstock refers to the total amount oxygenated hydrocarbon species in the feed stock solution, which can include mixtures of multiple oxygenated hydrocarbon species.

[0054] Preferably the balance of the feedstock solution is water. In some embodiments, the feedstock solution consists essentially of water, one or more oxygenated hydrocarbons, and, optionally, one or more of the feedstock modifiers described herein, such as alkali or alkali earth salts or acids. The feedstock solution can preferably contain negligible amounts of hydrogen, preferably less than about 1 bar partial pressure. In preferred embodiments, hydrogen is not added to the feedstock.

[0055] An aqueous reforming process can be operated at feed concentrations in this range using different catalysts. For example, Shabaker et al. describe the aqueous-phase reforming of 5 and 63 wt% solutions of ethylene glycol of a NiSn catalyst. Shabaker, J.W.; Simonetti, D.A.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A.; J. Catal., Vol. 231, p.67, 2005. As Figure 3 shows, the thermal efficiency of the system can be improved by operating the system with higher concentrations of feedstock. Figure 3 shows that as the feed concentration is increased from 10 wt% to 60 wt%, the calculated efficiency of the

system increases from less than 10% to greater than 80% at a 100% conversion of the ethylene glycol. Figure 3 was constructed using thermodynamic and vapor pressure data taken from Chemical Properties Handbook, C.L. Yaws, McGraw Hill, 1999.

### Catalysts

[0056] The metallic catalyst systems preferred for use in the present invention comprise of one or more Group VIII metal combined with one or more of a Group VIIB metal. The preferred Group VIIB metals would be rhenium or manganese. The preferred Group VIII metals would be platinum, rhodium, ruthenium, palladium, nickel or combination thereof. Preferred loadings of the Group VIII metals would be in the range of 0.25 wt% to 25 wt% on the carbon including weight percentages of 0.10% and 0.05% increments between these values, such as 1.00%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% and 20.00%. The preferred atomic ratio of the Group VIIB to the Group VIII metal is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios therebetween such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1.

[0057] The preferred catalyst composition is further achieved by the addition of oxides of Group IIIB and the associated rare earth oxides. In this case the preferred components would be oxides of either lanthanum or cerium. The preferred atomic ratio of the Group IIIB compounds to the Group VIII metal is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios therebetween such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1.

[0058] Unless otherwise specified, the recitation of a catalyst composition as "X:Y" herein, where X and Y are metals, refers to a group of catalyst compositions comprising at least metals X and Y in any suitable stoichiometric combination, and optionally including other materials. Similarly, the recitation of a catalyst composition as " $X_{1.0}Y_{1.0}$ " refers herein to a composition comprising at least metals X and Y in a 1:1 stoichiometric molar ratio. Accordingly, particularly preferred catalytic compositions are bimetallic metal compositions described by the formula X:Y, where X is a Group VIII metal and Y is a Group VIIB metal. For example, the catalysts designated "Re:Pt" include the bimetallic catalysts  $Re_{1.0}Pt_{1.0}$  and  $Re_{2.5}Pt_{1.0}$ . Furthermore, recitation of a bimetallic catalyst X:Y can include additional materials besides X and Y, such as La or Ce. For example,

101

the catalysts designated "Re:Rh" herein include catalysts such as  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{3.8}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{2.0}\text{Ce}_{2.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}$ , and  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}\text{La}_{3.0}$ .

[0059] In some embodiments, the catalysts can be provided with a suitable support. Catalyst systems can be supported on a form of support that is stable at the chosen reaction conditions. Any suitable support can be used, but supports are preferably sufficiently stable in a feedstock solution, such as an aqueous feedstock solution, to function at a desired level. One particularly preferred catalyst support is carbon. It is preferred that such carbon supports have relatively high surface areas (greater than 100 square meters per gram). Such carbons include activated carbon (granulated, powdered, or pelletized), activated carbon cloth, felts, or fibers, carbon nanotubes or nanohorns, carbon fullerene, high surface area carbon honeycombs, carbon foams (reticulated carbon foams), and carbon blocks. The carbon may be produced via either chemical or steam activation of peat, wood, lignite, coal, coconut shells, olive pits, and oil based carbon. One preferred support is granulated activated carbon produced from coconuts. Other useful catalyst supports for the practice of the invention include, but are not limited to: silica, silica-alumina, and alumina. Preferably, the catalyst system is platinum on silica or silica-alumina, with the platinum being further alloyed or admixed with nickel or ruthenium. The support may also be treated, as by surface-modification, to modify surface moieties such as hydrogen and hydroxyl. Surface hydrogen and hydroxyl groups can cause local pH variations that would affect catalytic efficiency. The support can be modified, for example, by treating it with a modifier selected from the group consisting of sulfates, phosphates, tungstenates, and silanes.

[0060] It is preferred that the chosen carbon may be pretreated with either steam, oxygen (from air), inorganic acids, or hydrogen peroxide to provide more surface oxygen sites. The preferred pretreatment would be to use either oxygen (from air) or hydrogen peroxide.

[0061] The pretreated carbon can be modified by the addition of oxides of Group IVB and Group VB. It is preferred to use oxides of titanium, vanadium, zirconia and mixtures thereof.

[0062] The catalyst systems of the present invention can be prepared by conventional methods known to those in the art. These methods include evaporative impregnation

techniques, incipient wetting techniques, chemical vapor deposition, wash-coating, magnetron sputtering techniques, and the like. The method chosen to fabricate the catalyst is not particularly critical to the function of the invention, with the proviso that different catalysts will yield different results, depending upon considerations such as overall surface area, porosity and the like.

#### Reforming Methods

[0063] The liquid phase reforming method of the present invention should generally be carried out at a temperature at which the thermodynamics of the proposed reaction are favorable. The pressure selected for the reactions varies with the temperature. For condensed phase liquid reactions, the pressure within the reactor must be sufficient to maintain the reactants in the condensed liquid phase at the reactor inlet.

[0064] The vapor phase reforming method of the present invention should be carried out at a temperature where the vapor pressure of the oxygenated hydrocarbon compound is at least about 0.1 atm (and preferably a good deal higher), and the thermodynamics of the reaction are favorable. This temperature will vary depending upon the specific oxygenated hydrocarbon compound used, but is generally in the range of from about 100°C to about 450°C for reactions taking place in the vapor phase, and more preferably from about 100°C to about 300°C for vapor phase reactions. For reactions taking place in the condensed liquid phase, the preferred reaction temperature should not exceed about 300°C.

[0065] The condensed liquid phase method of the present invention may also optionally be performed using a modifier that increases the activity and/or stability of the catalyst system. It is preferred that the water and the oxygenated hydrocarbon are reacted at a suitable pH of from about 1.0 to about 10.0, including pH values in increments of 0.1 and 0.05 therebetween. Generally, the modifier is added to the feedstock solution in an amount ranging from about 0.1% to about 10% by weight as compared to the total weight of the catalyst system used, although amounts outside this range are included within the present invention.

[0066] Optionally, alkali or alkali earth salts can be added to the feedstock solution to optimize the proportion of hydrogen in the reaction products. Examples of suitable

water-soluble salts include one or more selected from the group consisting of an alkali or an alkali earth metal hydroxide, carbonate, nitrate, or chloride salt. For example, adding alkali (basic) salts to provide a pH of about pH 4 to about pH 10 can improve hydrogen selectivity of reforming reactions.

**[0067]** Methods of alkane production are provided that include contacting the feedstock solution with a reforming catalyst. The feedstock may include an aqueous solution having about 10-60%, preferably 20% or 30% or more, of one or more C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> oxygenated hydrocarbon, preferably glycerol, ethylene glycol, and/or sorbitol. The feedstock may be contacted with a catalyst comprising one or more metals selected from the group consisting of platinum, rhodium and rhenium. As described in the examples, suitable catalysts for use in methods of producing alkanes include PtRe and RhRe catalysts with varying amounts of each metal. Preferred methods for alkane production provide products containing about 3 – 50%, 5 – 25% or 10-20% alkanes in the product stream. Preferably, the alkanes produced have 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 or more carbons, and may be straight or branched hydrocarbons.

**[0068]** Optionally, acidic compounds may be added to a feedstock or reactor system to provide increased alkane selectivity of the reforming reactions. It is preferred that the water-soluble acid is selected from the group consisting of nitrate, phosphate, sulfate, and chloride salts, and mixtures thereof. If an optional acidic modifier is used, it is preferred that it be present in an amount sufficient to lower the pH of the aqueous feed stream to a value between about pH 1 and about pH 4. Lowering the pH of a feed stream in this manner can increase the proportion of alkanes in the reaction products.

**[0069]** Described below are methods to generate both hydrogen and alkanes via aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons that contain at least one carbon and one oxygen. These methods utilize a combination of Group VIIB and Group VIII metals supported on activated carbon generated from coconut, the carbon may be functionalized either by an acid treatment, treatment with hydrogen peroxide, or treatment with oxygen, the carbon support can further be functionalized by the addition oxides of either titanium, vanadium, tungsten, molybdenum. The performance is further enhanced by the addition of oxides of Group IIIB and the associated rare earth. The process is thermally efficient if the process is run at feed concentration of greater than 20 wt%

oxygenated compound, preferably greater than 30 wt%, more preferably greater than 40 wt% or 50 wt%.

[0070] In one aspect, preferred compositions of matter are provided. The compositions may be isolated before, during or after performing one or more methods or processes described herein, and may be isolated within a portion of a reactor system. One preferred composition comprises in one or more phases: an APR catalyst composition, sorbitol, hydrogen, carbon dioxide, and hydrocarbons such as methane, ethane, propane, butane, pentane, and hexane. Another preferred composition comprises, in one or more phases: an APR catalyst composition, glycerol, hydrogen, carbon dioxide and light hydrocarbons such as methane, ethane, propane, butane and pentane. The catalyst composition in both compositions preferably include one or more metals selected from the group consisting of: platinum, rhenium and rhodium. In particular, a composition comprises a solid phase including a catalyst comprising platinum, rhenium and/or rhodium, an aqueous phase including sorbitol, a gas phase including hydrogen, carbon dioxide, and methane, and organic or gas phases including ethane, propane, butane, pentane and hexane. Another composition comprises a solid phase including a catalyst comprising platinum, rhenium and/or rhodium, an aqueous phase including glycerol, a gas phase including hydrogen, carbon dioxide, and methane, and organic or gas phases including ethane, and propane.

#### Examples

[0071] The following examples are to be considered illustrative of various aspects of the invention and should not be construed to limit the scope of the invention, which are defined by the appended claims.

---

#### Example 1 (Method 1)

[0072] Monometallic catalyst systems supported on activated carbons were prepared by impregnating the carbon with solutions of metal precursors using incipient wetness techniques. (1) Activated carbons to be impregnated were dried under vacuum at ~100°C overnight and stored in sealed containers until used. (2) A solution containing the metal precursor(s), volume equal to incipient wetness volume for the carbon to be impregnated,

was applied drop wise, while stirring, to the activated carbon. (3) The wetted carbon was dried under vacuum as in step 1. (4) If additional applications were required to achieve the desired metal loading, steps 2 and 3 were repeated until sufficient metal precursor had been applied.

**Example 2 (5% wt. Pt on C)**

**[0073]** A 5 wt % platinum catalyst supported on activated carbon was prepared according to the general method of Example 1. An aqueous solution, 22.49g, containing 3.34g of dihydrogen hexachloroplatinate (IV) hexahydrate was added to 22.49g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh). The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 3 (5% Ru on C)**

**[0074]** A 5 wt% ruthenium catalyst supported on activated carbon was prepared according to the general method of Example 1. An aqueous solution, 38mL, containing 0.98g of ruthenium (III) nitrosyl nitrate (Alfa Aesar, 1.5% Ru) was added to 47.52g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh). The mixture was dried at 100°C under vacuum. Three additional applications using 38mL of this solution, then a last application, using 14mL of this solution diluted to 38mL, were performed. The carbon mixture was dried at 100°C under vacuum between each application.

**Example 4 (5% wt. Rh on C)**

**[0075]** A 5 wt% rhodium catalyst supported on activated carbon was prepared according to the general method of Example 1. An aqueous solution, 38mL, containing 18.54g of rhodium nitrate solution (Alfa Aesar, 13.84% Rh) was added to 47.51g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh). The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 5 (5% wt. Re on C)**

**[0076]** A 5 wt% rhenium catalyst supported on activated carbon was prepared according to the general method of Example 1. An aqueous solution, 7.6mL, containing

24

0.882g of perrhenic acid solution (Alfa Aesar, 76.41%  $\text{HReO}_4$ ) was added to 9.502g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh). The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 6 (5% wt. Pd on C)**

**[0077]** A 5 wt% palladium catalyst supported on activated carbon was prepared according to the general method of Example 1. An aqueous solution, 7.6mL, containing 5.916g of palladium (II) nitrate (Alfa Aesar, 8.5% Pd) was added to 9.501g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh). The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 7 (5% wt. Ir on C)**

**[0078]** A 5 wt% iridium catalyst supported on activated carbon was prepared according to the general method of Example 1. An aqueous solution, 62mL, containing 5.03g of dihydrogen hexachloroiridate (IV) hydrate (Strem, 47.64% Ir) was added to 44.87g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh). The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 8 (15% wt. Ni on C)**

**[0079]** A 15 wt% nickel catalyst supported on activated carbon was prepared according to the general method of Example 1. An aqueous solution, 7.3mL, containing 7.807g of nickel (II) nitrate hexahydrate (Alfa Aesar, 19.4% Ni) was added to 8.587g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 12-40 mesh). The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 9**

**[0080]** Catalysts were evaluated for APR activity using test systems illustrated in Figure 4.

**[0081]** Catalysts are loaded into a stainless steel tube reactor 1 which is installed in an aluminum block heater 2 to maintain isothermal conditions. The reaction temperature is controlled by the temperature control subsystem. The critical components of the

temperature control subsystem (not shown in Figure 4) are a thermocouple inserted into the tube reactor, resistive heaters mounted on the aluminum block, and a PID controller.

[0082] Substrate solutions (i.e., feedstock solutions) are continuously fed into the reactor using an HPLC pump 3. The material exiting the reactor is cooled as it passes through heat exchanger 4 before entering the phase separator 5.

[0083] Gasses exit the phase separator via the gas manifold 6 which is maintained at constant pressure by the pressure control subsystem. The critical components of the pressure control subsystem are the pressure sensor 7 pressure control valve 8 and PID controller 9. The quantity of gas released by the pressure control valve 8 is measured by mass flow meter 10. The composition of this gas is monitored by gas chromatography.

[0084] The liquid level in phase separator 5 is maintained at constant level by the level control subsystem. The components of the level control subsystem include the level sensor 11 in the phase separator, a level control valve 12 and PID controller 13. The aqueous solution drained from the phase separator during a catalyst evaluation experiment is collected and the quantity collected measured gravimetrically. Analysis of this solution may include, pH, total organic carbon concentration, GC to determine the concentrations of unreacted substrate and specific intermediates and side products.

#### Example 10

[0085] Monometallic catalyst systems described in Examples 1 thru 8 were tested in the apparatus described in Example 9. The catalysts were treated under flowing hydrogen at 250°C, before the liquid feed containing 10 wt% ethylene glycol was introduced to the catalyst at 230°C. Table 1 below describes the results of reforming the ethylene glycol solution over the catalyst at 430 psig. Table 1 shows that of the Group VIII carbon-supported monometallic catalytic materials, that platinum and ruthenium show appreciable activity. Carbon-supported rhenium also shows some reforming activity.

26

**Table 1.** Activity of Monometallic Catalysts for APR of 10% Ethylene Glycol

| Catalyst | Example | APR<br>T(°C) | P<br>(PSIG) | WHSV<br>(hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversion to<br>Gas (%) | Gas Composition       |                |                        |
|----------|---------|--------------|-------------|------------------------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------|------------------------|
|          |         |              |             |                                          |                          | H <sub>2</sub><br>(%) | Alkanes<br>(%) | CO <sub>2</sub><br>(%) |
| 5% Pt    | 2       | 230          | 430         | 0.80                                     | 13%                      | 84%                   | 1%             | 15%                    |
| 5% Ru    | 3       | 230          | 430         | 0.77                                     | 27%                      | 9%                    | 39%            | 52%                    |
| 5% Rh    | 4       | 230          | 430         | 0.71                                     | 0%                       | NA                    | NA             | NA                     |
| 5% Re    | 5       | 230          | 430         | 0.84                                     | 4%                       | 67%                   | 4%             | 29%                    |
| 5% Pd    | 6       | 230          | 430         | 0.78                                     | 0%                       | NA                    | NA             | NA                     |
| 5% Ir    | 7       | 230          | 430         | 2.38                                     | 0%                       | NA                    | NA             | NA                     |
| 15% Ni   | 8       | 230          | 430         | 0.58                                     | 0%                       | NA                    | NA             | NA                     |

<sup>a</sup> Weight hour space velocities (WHSV) are based on feed rate of oxygenated substrate**Example 11 (ReIr bimetallic catalyst, 5% wt. Ir, 1:1 molar ratio Re:Ir)**

**[0086]** Perrhenic acid solution (Alfa Aesar, 76.41% HReO<sub>4</sub>), 0.87g was diluted to 7.6mL with DI water and added by incipient wetting to 10.00g of 5 wt% Ir on Carbon catalyst from Example 7. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 12 (ReNi bimetallic catalyst, 5% wt. Ni, 1:16 molar ratio Re:Ni)**

**[0100]** Nickel (II) nitrate hexahydrate (Alfa Aesar, 19.4% Ni), 2.577g, and Perrhenic acid solution (Alfa Aesar, 76.4% HReO<sub>4</sub>), 0.163g were dissolved in enough DI water to make a 7.6mL solution. This solution was added by incipient wetting to 9.409g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh). The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 13 (RePd bimetallic catalyst, 5% wt. Pd, 1:1 molar ratio Re:Pd)**

**[0101]** An aqueous solution, 7.6mL, containing 4.577g Perrhenic acid solution (Alfa Aesar, 76.4% HReO<sub>4</sub>) and 5.906g Palladium (II) nitrate (Alfa Aesar, 8.5% Pd) was added to 9.503g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh) by incipient wetting. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

27

Example 14 (RePt bimetallic catalyst, 5% wt. Pt, 1:1 molar ratio Re:Pt)

[0102] A 5 wt % platinum catalyst supported on activated carbon was prepared according to the general method of Example 1. An aqueous solution, approximately 26mL, containing 4.261g of dihydrogen hexachloroplatinate (IV) hexahydrate (Alfa Aesar, 39.85% Pt) was added to 32.34g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh). The mixture was dried at 100°C under vacuum. An additional application of aqueous solution, 7.6mL, containing 0.87g of perrhenic acid solution (Alfa Aesar, 76.41% HReO<sub>4</sub>) was added to 10.03g of the dried platinum/carbon mixture. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

Example 15 (ReRh bimetallic catalyst, 5% wt. Rh, 1:3.8 molar ratio Re:Rh)

[0103] An aqueous solution, approximately 7.6mL, containing 3.55g of rhodium (III) nitrate (Alfa Aesar, 13.93% Rh) was added to 9.51g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh) by incipient wetting. The mixture was dried at 100°C under vacuum. An additional application of aqueous solution, 7.6mL, containing 0.42g of perrhenic acid solution (Alfa Aesar 76.41% HReO<sub>4</sub>) was performed. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

Example 16 (ReRh bimetallic catalyst, 5% wt. Rh, 1:1 molar ratio Re:Rh)

[0104] An aqueous solution, 24.2mL, containing 1.60g perrhenic acid solution (Alfa Aesar, 76.41% HReO<sub>4</sub>) was added to 10.01g dry Degussa catalyst G106 NB/W 5 wt% Rh by incipient wetting. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

Example 17 (ReRu bimetallic catalyst, 5%wt. Ru, 1:1 molar ratio Re:Ru)

[0105] Perrhenic acid solution (Alfa Aesar, 76.41% HReO<sub>4</sub>), 1.63 g was diluted to 7.3mL with DI water and added by incipient wetting to 10.01 g of 5 wt% Ru on Carbon catalyst from Example 3. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

Example 18

[0106] The rhenium modified catalyst systems described in Examples 11 thru 17 were tested in the apparatus described in Example 9. The catalysts were treated under flowing

hydrogen at 250°C, before the liquid feed containing 10 wt% ethylene glycol was introduced to the catalyst at 230°C. Table 2 below describes the results of reforming the ethylene glycol solution over the catalyst at 430 psig. Table 2 shows that the combination of rhenium and Group VIII metals supported on activated carbon significantly enhances the activity for the reforming of ethylene glycol compared to the results of Example 10.

**Table 2. Activity of Monometallic Catalysts for APR of 10% Ethylene Glycol**

| Catalyst (MRe) | Example | Wt % M | Molar Ratios (Re:M) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversion to Gas (%) | Gas Composition    |             |                     |
|----------------|---------|--------|---------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------|-------------|---------------------|
|                |         |        |                     |                                       |                       | H <sub>2</sub> (%) | Alkanes (%) | CO <sub>2</sub> (%) |
| Ir Re          | 11      | 5% Ir  | 1:1                 | 0.76                                  | 76%                   | 39%                | 19%         | 35%                 |
| NiRe           | 12      | 5% Ni  | 1:16                | 0.68                                  | 4%                    | 74%                | 20%         | 6%                  |
| PdRe           | 13      | 5% Pd  | 1:1                 | 0.73                                  | 20%                   | 54%                | 27%         | 19%                 |
| PtRe           | 14      | 5% Pt  | 1:1                 | 0.72                                  | 74%                   | 38%                | 36%         | 28%                 |
| RhRe           | 15      | 5% Rh  | 1:3.8               | 0.80                                  | 75%                   | 65%                | 6%          | 28%                 |
| RhRe           | 16      | 5% Rh  | 1:1                 | 1.73                                  | 100%                  | 52%                | 20%         | 28%                 |
| RuRe           | 17      | 5% Ru  | 1:1                 | 1.98                                  | 83%                   | 21%                | 45%         | 32%                 |

<sup>a</sup> Weight hour space velocities (WHSV) are based on feed rate of oxygenated substrate.

Example 19 (RhReCe catalyst, 5% wt. Rh, 1:2:2 molar ratio Re:Rh:Ce)

[0107] An aqueous solution, 7.6mL, containing 3.64g of rhodium (III) nitrate (Alfa Aesar, 13.93% Rh), 0.82g of perhenic acid solution (Alfa Aesar, 76.49% HReO<sub>4</sub>), 2.18 Cerium (III) nitrate was added to 9.50g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh) by incipient wetting. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

Example 20

[0108] Hydrogen peroxide has been used to functionalize activated carbons to provide improved supports for APR catalysts. S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.C. Roman-Martinez, C. Salinas Martinez de Lecea, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Applied Catalysis A: General 170 (1998) 93. Activated carbon, 45g, was added slowly to 1200ml of 30% hydrogen peroxide solution. After addition of the carbon was completed, the

mixture was left overnight. The aqueous phase was decanted and the carbon was washed three times with 1200mL of DI water, then dried under vacuum at 100°C.

**Example 21 (RhReCe catalyst, 5% wt. Rh, 1:1:1 molar ratio Re:Rh:Ce)**

**[0109]** Hydrogen peroxide functionalized carbon was prepared using the method described in Example 20 and Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh. After functionalization, the carbon was dried at 100°C under vacuum. An aqueous solution, 7.6mL, containing 2.12g Cerium (III) nitrate was added by incipient wetting to 9.46g of the hydrogen peroxide functionalized carbon. The mixture was dried at 100°C under vacuum. An additional application of aqueous solution, 7.6mL, containing 3.64g rhodium (III) nitrate (Alfa Aesar, 12% Rh) and 1.61g perrenic acid solution was performed. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 22 (RhReLa catalyst, 5% wt. Rh, 1:1:3 molar ratio Re:Rh:La)**

**[0110]** A 5 wt% rhodium catalyst supported on activated carbon was prepared according to the general method of Example 1. An aqueous solution, approximately 7.6mL, containing 3.72 of rhodium (III) nitrate (Alfa Aesar, 13.65 wt% Rh) was added to 9.5g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh). The mixture was dried at 100°C under vacuum. An additional application of aqueous solution, 7.6mL, containing 1.60g perrenic acid solution (Alfa Aesar, 76.41% HReO<sub>4</sub>) and 6.33g Lanthanum (III) nitrate hexahydrate (Alfa Aesar, 99.9% La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) was performed. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 23**

**[0111]** The Rh/Re catalysts modified with Group IIIB compounds described in Examples 19 thru 22 were tested in the apparatus described in Example 9. The catalysts were treated under flowing hydrogen at 250°C, before the liquid feed containing 10 wt% ethylene glycol was introduced to the catalyst at 230°C. Table 3 below describes the results of reforming the ethylene glycol solution over the catalyst at 430 psig. Table 3 shows the addition of these Group IIIB compounds enhances the selectivity to hydrogen.

**Table 3.** Activity of RhRe Catalysts attenuated with Ce or La for APR of 10% Ethylene Glycol

| Catalyst | Example | Wt % Rh | Molar Ratios (Re:Rh:Ce or La) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversion to Gas (%) | Gas Composition    |             |                     |
|----------|---------|---------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------|-------------|---------------------|
|          |         |         |                               |                                       |                       | H <sub>2</sub> (%) | Alkanes (%) | CO <sub>2</sub> (%) |
| RhRe     | 16      | 5%      | 1:1:0                         | 1.73                                  | 100%                  | 52%                | 20%         | 28%                 |
| Rh Re Ce | 19      | 5%      | 1:2:2                         | 1.8                                   | 56%                   | 63%                | 6%          | 27%                 |
| Rh Re Ce | 21      | 5%      | 1:1:1                         | 2.0                                   | 95%                   | 63%                | 8%          | 31%                 |
| Rh Re La | 22      | 5%      | 1:1:3                         | 0.5                                   | 97%                   | 55%                | 11%         | 28%                 |

<sup>a</sup> Weight hour space velocities (WHSV) are based on feed rate of oxygenated substrate

**Example 24**

[0112] A Pt/Fe on carbon catalyst (Degussa CF105) was tested utilizing various concentrations of glycerol in water. This catalyst contained a loading of 5 wt% Pt and 0.5 wt% Fe. The catalyst was pretreated under flowing hydrogen at 250°C, before the liquid feed containing glycerol was introduced to the catalyst at 230°C. Table 4 shows the results of reforming the different glycerol solutions over this Pt/Fe catalyst.

**Table 4.** Activity of 5 wt% Pt/0.5 wt% Fe on Activated Carbon

| Wt % Glycerol | APR T(°C) | P (PSI) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversion to Gas (%) | Gas Composition    |             |                     |
|---------------|-----------|---------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------|-------------|---------------------|
|               |           |         |                                       |                       | H <sub>2</sub> (%) | Alkanes (%) | CO <sub>2</sub> (%) |
| 10            | 230       | 433     | 1.8                                   | 62%                   | 67%                | 5%          | 28%                 |
| 20            | 230       | 428     | 3.6                                   | 32%                   | 66%                | 4%          | 30%                 |
| 30            | 230       | 431     | 5.4                                   | 21%                   | 64%                | 4%          | 32%                 |
| 40            | 235       | 429     | 7.2                                   | 13%                   | 62%                | 4%          | 34%                 |
| 50            | 238       | 432     | 9.0                                   | 9%                    | 60%                | 4%          | 36%                 |
| 60            | 237       | 431     | 10.8                                  | 6%                    | 56%                | 3%          | 41%                 |

<sup>a</sup> Weight hour space velocities (WHSV) are based on feed rate of oxygenated substrate.

**Example 25 (PtRe catalyst, 5% wt. Pt, 2.5:1 molar ratio Re:Pt)**

[0113] Dihydrogenhexachloroplatinate (IV) hexahydrate (Alfa Aesar 39.85% Pt) 1.18g, and Perrhenic acid solution (Alfa Aesar 79.18% HReO<sub>4</sub>) 1.92g was diluted to

10.75 mL. The solution was added by incipient wetting to 8.95g of hydrogen peroxide functionalized (Example 20) UU 60x120 mesh carbon and dried at 100°C under vacuum.

#### Example 26

[0114] Oxidization with air has been used to functionalize activated carbons to provide improved supports for APR catalysts. Activated carbon, 23g, was placed in a quartz U tube and heated to 450°C in a stream of nitrogen, 150mL/min. Once the temperature was stable, a stream of air, 50mL/min, was added to the nitrogen. The carbon was treated for 10 hours, then allowed to cool under flowing nitrogen.

#### Example 27 (RhReCe catalyst, 5% wt. Rh, 1:1:1 molar ratio Re:Rh:Ce)

[0115] Rhodium, rhenium, and ceria were added to activated carbon that has been air oxidized using the method of Example 26. An aqueous solution, 9.3mL, containing 4.34g of rhodium (III) nitrate solution (Alfa Aesar, 13.82% Rh), 1.85g of perrhenic acid solution (Alfa Aesar, 79.18% HReO<sub>4</sub>), 2.53 Cerium (III) nitrate was added to 11.4g air-oxidized carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh) by incipient wetting. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

#### Example 28 (PtRe catalyst, 5% wt. Pt, 2.5:1 molar ratio Re:Pt)

[0116] Dihydrogenhexachloroplatinate (IV) hexahydrate (Alfa Aesar 39.85% Pt) 1.18g, and Perrhenic acid solution (Alfa Aesar 79.18% HReO<sub>4</sub>) 1.92g was diluted to 10.75 mL. The solution was added by incipient wetting to 8.95g of air oxidized UU 60x120 mesh carbon and dried at 100°C under vacuum.

#### Example 29 (RhReCe catalyst, 5% wt. Rh, 1:1:1 molar ratio Re:Rh:Ce)

[0117] Rhodium (III) Nitrate Dihydrate 1.37g (Alfa Aesar 31.91% Rh), Perrhenic Acid solution (Alfa Aesar 79.18% HReO<sub>4</sub>) and Cerium (III) Nitrate Hexahydrate 1.85g was diluted to 13.2 mL. The solution was added to 8.31g of UU 120x200 mesh activated carbon by incipient wetting and dried at 100°C under vacuum.

**Example 30**

**[0118]** Functionalized carbon surfaces were modified by impregnation of metal oxides prior to impregnation of catalyst precursors. Titanium n-butoxide, 1.95g, was diluted to 12mL with anhydrous isopropanol. This solution was added by incipient wetting to air oxidation functionalized carbon (see Example 26 above), 10g. The wetted carbon was dried under vacuum at 100°C overnight.

**Example 31 (RhReCe catalyst, 5% wt. Rh, 1:1:1 molar ratio Re:Rh:Ce)**

**[0119]** Rhodium(III) Nitrate, 3.86g, Perrhenic Acid, 1.64g, and Cerium(III) Nitrate hexahydrate, 2.21g, were dissolved in enough DI water to make 12mL of solution. This solution was added by incipient wetting to Titania modified carbon from Example 30, and then dried under vacuum at 100°C overnight.

**Example 32**

**[0120]** The catalysts of Examples 25 through 31 were pretreated under flowing hydrogen at 250°C, before the liquid feed containing oxygenated compounds were introduced to the catalyst at the desired reaction temperature. Table 5 shows the results of reforming the different solutions over these catalysts. When compared to the results for the conversion of higher concentrations of glycerol presented in Example 24, Table 5 shows that the combination of rhenium and Group VIII metals supported on activated carbon significantly enhances the activity for the reforming of higher concentrations of oxygenated compounds.

33

**Table 5.** Activity for APR Catalysts reforming high concentration substrates

| Feedstock             | Catalyst | Ex. | Carbon Pretreatment           | Wt % M | Molar Ratios (Re:Rh:Ce or Re:Pt) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversion to Gas (%) | Gas Composition    |             |                     |
|-----------------------|----------|-----|-------------------------------|--------|----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------|-------------|---------------------|
|                       |          |     |                               |        |                                  |                                       |                       | H <sub>2</sub> (%) | Alkanes (%) | CO <sub>2</sub> (%) |
| 30% Ethylene Glycerol | RhReCe   | 27  | Air oxidized                  | 5% Rh  | 1:1:1                            | 4.8                                   | 47%                   | 61%                | 10%         | 29%                 |
| 30% Glycerol          | PtRe     | 25  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 5% Pt  | 2.5:1                            | 2.0                                   | 81%                   | 45%                | 17%         | 35%                 |
| 30% Sorbitol          | PtRe     | 28  | Air oxidized                  | 5% Pt  | 2.5:1                            | 2.2                                   | 57%                   | 36%                | 12%         | 47%                 |
| 30% Sorbitol          | RhReCe   | 29  | None                          | 5% Rh  | 1:1:1                            | 2.0                                   | 28%                   | 36%                | 16%         | 48%                 |
| 50% Glycerol          | PtRe     | 25  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 5% Pt  | 2.5:1                            | 3.2                                   | 66%                   | 43%                | 16%         | 40%                 |
| 50% Glycerol          | RhReCe   | 31  | Air oxidized Ti Modified      | 5% Rh  | 1:1:1                            | 1.8                                   | 81%                   | 49%                | 19%         | 35%                 |
| 50% Sorbitol          | RhReCe   | 31  | Air oxidized Ti Modified      | 5% Rh  | 1:1:1                            | 1.8                                   | 60%                   | 41%                | 14%         | 46%                 |

<sup>a</sup> Weight hour space velocities (WHSV) are based on feed rate of oxygenated substrate.

**Example 33**

**[0121]** Functionalized carbon surfaces were modified by impregnation of with metal oxides prior to impregnation of catalyst precursors. Vanadium oxide triisopropoxide, 0.67g, was diluted to 12mL with anhydrous isopropanol. This solution was added by incipient wetting to hydrogen peroxide functionalized carbon (see Example 20 above), 10g. The wetted carbon was dried under vacuum at 100°C overnight.

**Example 34 (RhReCe catalyst; 5% wt. Rh, 1:1:1 molar ratio Re:Rh:Ce)**

**[0122]** Rhodium(III) Nitrate, 3.82g, Perrhenic Acid, 1.69g, and Cerium(III) Nitrate hexahydrate, 2.21g, were dissolved in enough DI water to make 12mL of solution. This solution was added by incipient wetting to Vanadia modified carbon, and then dried under vacuum at 100°C overnight.

321

## Example 35

[0123] The catalysts of Examples 29, 31 and 34 were pretreated under flowing hydrogen at 250°C, before the liquid feed containing oxygenated compounds were introduced to the catalyst at the desired reaction temperature. Table 6 shows the results of reforming 30 wt% sorbitol at 240°C and 495 psig. This table shows that addition of either Ti or V significantly improves the conversion of sorbitol.

**Table 6.** Activity for APR Catalysts 30% Sorbitol supported on modified carbons.

| Catalyst | Ex. | Carbon Pretreatment                      | Wt % M | Molar Ratios (Re:Rh: Ce) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversion to Gas (%) | Gas Composition    |             |                     |
|----------|-----|------------------------------------------|--------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------|-------------|---------------------|
|          |     |                                          |        |                          |                                       |                       | H <sub>2</sub> (%) | Alkanes (%) | CO <sub>2</sub> (%) |
| RhReCe   | 29  | None                                     | 5% Rh  | 1:1:1                    | 2.0                                   | 28%                   | 36%                | 16%         | 48%                 |
| RhReCe   | 31  | Air oxidized Ti Modified                 | 5% Rh  | 1:1:1                    | 1.8                                   | 72%                   | 51%                | 11%         | 40%                 |
| RhReCe   | 34  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> V Modified | 5% Rh  | 1:1:1                    | 1.8                                   | 83%                   | 47%                | 12%         | 42%                 |

<sup>a</sup> Weight hour space velocities (WHSV) are based on feed rate of oxygenated substrate.

## Example 36

[0124] It has been found that the addition of bases significantly increases the amount of hydrogen generated during aqueous-phase reforming. Table 7 shows the effects of adding various amounts of NaOH and KOH.

**Table 7.** Effect of Addition of Base to Feed on Activity and Selectivity for APR Catalysts.

| Feedstock    | Catalyst | Ex.             | Base       | Wt % M | Molar Ratios (Re:Rh:Ce or Re:Pt) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversion to Gas (%) | Gas Composition    |             |                     |
|--------------|----------|-----------------|------------|--------|----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------|-------------|---------------------|
|              |          |                 |            |        |                                  |                                       |                       | H <sub>2</sub> (%) | Alkanes (%) | CO <sub>2</sub> (%) |
| 30% Sorbitol | RhReCe   | NA <sup>b</sup> | none       | 5% Rh  | 1:1:1                            | 1.8                                   | 70%                   | 47%                | 12%         | 40%                 |
| 30% Sorbitol | RhReCe   | b               | 0.5% NaOH  | 5% Rh  | 1:1:1                            | 1.7                                   | 71%                   | 53%                | 8%          | 39%                 |
| 30% Sorbitol | RhReCe   | b               | 1.25% NaOH | 5% Rh  | 1:1:1                            | 1.8                                   | 78%                   | 57%                | 8%          | 37%                 |
| 30% Sorbitol | RhReCe   | b               | 1.5% NaOH  | 5% Rh  | 1:1:1                            | 1.8                                   | 75%                   | 56%                | 8%          | 34%                 |
| 30% Sorbitol | RhReCe   | b               | 1.65% NaOH | 5% Rh  | 1:1:1                            | 1.8                                   | 73%                   | 56%                | 8%          | 34%                 |
| 30% Sorbitol | PtRe     | 28              | none       | 5% Pt  | 2.5:1                            | 2.2                                   | 57%                   | 36%                | 12%         | 47%                 |
| 30% Sorbitol | PtRe     | 28              | 2.5% KOH   | 5% Pt  | 2.5:1                            | 2.2                                   | 64%                   | 55%                | 7%          | 36%                 |
| 50% Sorbitol | RhReCe   | 31              | none       | 5% Rh  | 1:1:1                            | 1.8                                   | 81%                   | 49%                | 19%         | 35%                 |
| 50% Sorbitol | RhReCe   | 31              | 1.65% NaOH | 5% Rh  | 1:1:1                            | 1.8                                   | 75%                   | 57%                | 12%         | 33%                 |

<sup>a</sup> Weight hour space velocities (WHSV) are based on feed rate of oxygenated substrate.

<sup>b</sup> preparation of this catalyst (on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vanadium modified carbon) was not described in any example, but the procedure was similar to example 34.

#### Example 37

[0125]. A 3 wt% platinum catalyst supported on activated carbon was prepared according to the general method of Example 1. An aqueous solution, approximately 9.5mL, containing 0.75g of dihydrogen hexachloroplatinate (IV) hexahydrate (Alfa Aesar, 39.85% Pt) and 1.22g of perrenic acid solution (Alfa Aesar, 79.18% HReO<sub>4</sub>) was added to 10.0g peroxide functionalized carbon (Calgon UU, sieved to 60-120 mesh functionalized using the method of Example 20). The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 38**

**[0126]** The catalysts of Example 37 was pretreated under flowing hydrogen at 350°C, before the liquid feed containing oxygenated compounds were introduced to the catalyst at the desired reaction temperature. Figure 5 shows the time-dependent results of fractional conversion to gas for reforming 50 wt% glycerol at 260°C, 600 psig and a WHSV of 0.55 based on the feed rate of glycerol.

**Example 39 (ReRh bimetallic catalyst, 5% wt. Rh, 1:2 molar ratio Re:Rh)**

**[0127]** An aqueous solution, 7.6mL, containing 0.85g of perrhenic acid solution (Alfa Aesar 76.41%  $\text{HReO}_4$ ) was added to 10.0g of 5% wt Rh catalyst, Example 4, by incipient wetting. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 40 (ReRh bimetallic catalyst, 5% wt. Rh, 1:1 molar ratio Re:Rh)**

**[0128]** An aqueous solution, 7.6mL, containing 1.61g of perrhenic acid solution (Alfa Aesar 76.41%  $\text{HReO}_4$ ) was added to 10.0g of 5% wt Rh catalyst, Example 4, by incipient wetting. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 41 (ReRh bimetallic catalyst, 5% wt. Rh, 1:1 molar ratio Re:Rh)**

**[0129]** An aqueous solution, 15mL, containing 3.15g of rhodium (III) nitrate (Alfa Aesar) was added to 19.0g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh) by incipient wetting. The mixture was dried at 100°C under vacuum. An additional application of aqueous solution, 15.2mL, containing 3.14g of perrhenic acid solution (Alfa Aesar 79.2%  $\text{HReO}_4$ ) performed. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

**Example 42 (ReRh bimetallic catalyst, 5% wt. Rh, 2:1 molar ratio Re:Rh)**

**[0130]** An aqueous solution, 7.6mL, containing 1.57g of rhodium (III) nitrate (Alfa Aesar) and 3.11g of perrhenic acid solution (Alfa Aesar 76.41%  $\text{HReO}_4$ ) was added to 9.53g activated carbon (Calgon OLC-AW, sieved to 18-40 mesh) by incipient wetting. The mixture was dried at 100°C under vacuum.

## Example 43

[0131] It has been found that increasing the rhenium loading will enhance the production of alkane products. Table 8 shows the results of reforming two concentrations of ethylene glycol over catalysts with varying ratios of Re to Rh. As this ratio increased, the concentration of alkanes in the product gas increased.

Table 8. Effect of increasing Re:Rh ratio on Activity and Selectivity for APR Catalysts.

| Feedstock           | Catalyst | Ex. | T (°C) | Wt % Rh | Molar Ratios (Re:Rh) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversion to Gas (%) | Gas Composition    |             |                     |
|---------------------|----------|-----|--------|---------|----------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------------|-------------|---------------------|
|                     |          |     |        |         |                      |                                       |                       | H <sub>2</sub> (%) | Alkanes (%) | CO <sub>2</sub> (%) |
| 10% Ethylene Glycol | RhRe     | 15  | 210    | 5%      | 1:3.8                | 0.8                                   | 36%                   | 65%                | 7%          | 27%                 |
| 10% Ethylene Glycol | RhRe     | 39  | 210    | 5%      | 1:2                  | 0.7                                   | 89%                   | 59%                | 12%         | 29%                 |
| 10% Ethylene Glycol | RhRe     | 40  | 210    | 5%      | 1:1                  | 0.7                                   | 100%                  | 48%                | 24%         | 27%                 |
| 30% Ethylene Glycol | RhRe     | 41  | 230    | 5%      | 1:1                  | 2.2                                   | 19%                   | 60%                | 10%         | 28%                 |
| 30% Ethylene Glycol | RhRe     | 42  | 230    | 5%      | 2:1                  | 2.1                                   | 20%                   | 53%                | 17%         | 30%                 |

<sup>a</sup> Weight hour space velocities (WHSV) are based on feed rate of oxygenated substrate.

[0132] The described embodiments and examples are to be considered in all respects only as illustrative and not restrictive, and the scope of the invention is, therefore, indicated by the appended claims rather than by the foregoing description. All changes which come within the meaning and range of equivalency of the claims are to be embraced within their scope.

We Claim:

1. A method of reforming oxygenated hydrocarbons comprising the step of contacting a feedstock solution comprising water and at least 20 weight percent of the total feedstock solution of an oxygenated hydrocarbon with a reforming catalyst under conditions of reaction temperature and reaction pressure effective to produce hydrogen gas, wherein the oxygenated hydrocarbon has at least one oxygen and wherein the reforming catalyst comprises a Group VIIB transition metal and a Group VIII transition metal.
2. The method of claim 1, wherein the reforming catalyst comprises a Group VIIB transition metal and a Group VIII transition metal on a carbon support.
3. The method of at least one of claims 1 and 2, wherein the reforming catalyst comprises Re and at least one transition metal selected from the group consisting of: Ir, Ni, Pd, Pt, Rh and Ru.
4. The method of at least one of claims 1, 2 and 3, wherein the catalyst further comprises Ce or La.
5. The method of at least one of claims 1, 2, 3 and 4, wherein the catalyst is selected from the group consisting of: IrRe, NiRe, PdRe, PtRe, Rh<sub>3</sub>Re, RhRe, and RuRe.
6. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4 and 5, wherein the catalyst further comprises Ce or La.
7. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4, 5 and 6, wherein the feedstock is contacted with the reforming catalyst in the liquid phase and the catalyst is adhered to an aqueous stable support.
8. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7, wherein the catalyst is adhered to a support comprising one or more materials selected from the group consisting of: carbon, zirconia, titania, ceria and combinations thereof.

9. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 and 8, wherein the catalyst is adhered to a support comprising carbon modified with titanium, vanadium, tungsten or rhenium.

10. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 and 9, wherein the Group VIIB metal is Re, an atomic ratio of Re to the Group VIII metal in the catalyst is from 0.25-to-1 to 10-to-1, the catalyst is adhered to a support, and the combination of the catalyst and the support comprises from 0.25 wt. % to 10 wt. % Group VIII metal.

11. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 and 10, wherein the catalyst comprises  $Pt_{1.0}Re_{2.5}$  adhered to a carbon support.

12. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 and 11, wherein the feedstock solution comprises at least about 30% of the oxygenated hydrocarbon.

13. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 and 12, wherein the feedstock solution comprises at least 50% of the oxygenated compound.

14. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 and 13, wherein the oxygenated hydrocarbon has 1 – 6 carbon atoms.

15. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 and 14, wherein the oxygenated hydrocarbon is selected from the group consisting of: ethylene glycol, glycerol, and sorbitol.

16. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 and 15, wherein the reaction temperature is between about 150°C and about 300°C and wherein the reaction pressure is between about 10 bar (145 psi) and about 90 bar (725 psi).

17. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 and 16, further comprising the step of adding an alkali or alkali earth

40

metal salt to the feedstock solution prior to contacting the feedstock solution with the reforming catalyst.

18. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 and 17, wherein the catalyst comprises  $Pt_{1.0}Re_{2.5}$  adhered to a carbon support; wherein the feedstock solution comprises water and at least 30% of an oxygenated hydrocarbon selected from the group consisting of: ethylene glycol, glycerol, and sorbitol; the reaction temperature is between about 80°C and about 300°C.

19. The method of at least one of claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 and 18, wherein the conditions of reaction temperature and reaction pressure are effective to produce a mixture of alkanes and hydrogen gas.

20. A method of reforming oxygenated hydrocarbons comprising the step of contacting a solution comprising water and an oxygenated hydrocarbon with a reforming catalyst under conditions of reaction temperature and reaction pressure effective to produce hydrogen gas, wherein the oxygenated hydrocarbon comprises oxygen and has at least two carbon atoms and wherein the reforming catalyst comprises Re and a second metal selected from the group consisting of: Ir, Ni, Pt, Pd, Rh and Ru.

21. The method of claim 20, wherein the oxygenated hydrocarbon has 1 – 6 carbon atoms and a 1:1 C:O stoichiometry; wherein the reaction temperature is between about 120°C and about 300°C and wherein the reaction pressure is between about 1 bar (14.5 psi) and about 50 bar (725 psi).

22. A method of producing a mixture of hydrogen and alkanes comprising the step of contacting a solution comprising water and an oxygenated hydrocarbon with a reforming catalyst under conditions of reaction temperature and reaction pressure effective to produce hydrogen gas, wherein the oxygenated hydrocarbon comprises oxygen and has at least two carbon atoms and wherein the reforming catalyst comprises Re and a second metal selected from the group consisting of: Ir, Ni, Pt, Pd, Rh and Ru.

23. The method of claim 22, wherein the oxygenated hydrocarbon has 1 – 6 carbon atoms and a 1:1 C:O stoichiometry; wherein the reaction temperature is between about 120°C and about 300°C and wherein the reaction pressure is between about 1 bar (14.5 psi) and about 50 bar (725 psi).
24. An aqueous phase reforming supported catalyst comprising:
- a. a carbon support impregnated with titania, vanadia or a combination thereof; and
  - b. a catalytic composition adhered to the carbon support, the catalytic composition comprising Re and a second metal selected from the group consisting of: Ir, Ni, Pt, Pd, Pt, Rh and Ru.
25. The supported catalyst of claim 24, wherein the catalytic composition includes a bi-metallic catalyst selected from the group consisting of: IrRe, NiRe, PdRe, PtRe, Rh<sub>3</sub>Re, RhRe, and RuRe.
26. The supported catalyst of at least one of claims 24 and 25, wherein the catalytic composition comprises Pt<sub>1.0</sub>Re<sub>2.5</sub> adhered to the carbon support.
27. The supported catalyst of at least one of claims 24, 25 and 26, wherein the catalyst further comprises Ce or La adhered to the carbon support or the catalytic composition.
28. The catalyst of at least one of claim 24, 25, 26 and 27, wherein the support is impregnated with titania, vanadia or a combination thereof.
29. The supported catalyst of at least one of claims 24, 25, 26, 27 and 28, further comprising Ce or La adhered to the carbon support or the catalytic composition; wherein the catalytic composition is a bi-metallic catalyst selected from the group consisting of: IrRe, NiRe, PdRe, PtRe, Rh<sub>3</sub>Re, RhRe, RuRe and Pt<sub>1.0</sub>Re<sub>2.5</sub>; and wherein the support is impregnated with titania, vanadia or a combination thereof.

4e

30. The supported catalyst of at least one of claims 25, 26, 27, 28 and 29, wherein the catalytic composition is selected from the group consisting of:  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{3.8}$ ,  $\text{Ni}_{1.0}\text{Re}_{16.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{2.0}\text{Ce}_{2.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}\text{La}_{3.0}$ , and  $\text{Re}_{2.5}\text{Pt}_{1.0}$ .
31. A method of preparing a catalyst comprising the step of: adding a metal oxide on an activated carbon support by incipient wetting of the activated carbon support with a solution comprising an organic solvent and a metal alkoxides comprising the metal oxide.
32. The method of claim 31, wherein the metal is vanadium, titanium or a combination thereof.
33. The method of at least one of claims 31 and 32 further comprising drying the activated carbon support modified with the metal oxide, and adding a solution comprising a metallic catalyst precursor to the activated carbon support modified with the metal oxide.
34. A method of producing alkanes comprising the step of contacting a feedstock solution comprising water and at least 30 weight percent of the total feedstock solution of an oxygenated hydrocarbon with a reforming catalyst under conditions of reaction temperature and reaction pressure effective to produce a reaction product comprising an alkane having 1 to 8 carbon atoms, wherein the oxygenated hydrocarbon has at least one oxygen and wherein the reforming catalyst comprises a Group VIIB transition metal and a Group VIII transition metal.
35. The method of claim 34, wherein the reforming catalyst comprises one or more materials selected from the group consisting of: platinum, rhenium and rhodium.
- 
36. The method of at least one of claims 34 and 35, wherein the catalyst is selected from the group consisting of:  $\text{PtRe}$  and  $\text{RhRe}$ .
37. The method of at least one of claims 34, 35 and 36, wherein the oxygenated hydrocarbon comprises 1 to 6 carbon atoms.

38. The method of at least one of claims 34, 35, 36 and 37, wherein the alkane is selected from the group consisting of: methane, ethane, propane, butane, pentane and hexane.

39. The method of one of claims 34, 35, 36, 37 and 38, wherein the method further comprises the step of collecting the reaction products after contacting the feedstock solution with the reforming catalyst, the reaction products comprising about 3 – 25% of the alkanes, hydrogen and carbon dioxide.

40. A composition of matter comprising:

(a) a reforming catalyst comprises a Group VIIB transition metal and a Group VIII transition metal;

(b) a gaseous phase comprising hydrogen, methane, carbon dioxide and one or more of compounds selected from the group consisting of: ethane and propane;

(c) a liquid phase comprising a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> oxygenated hydrocarbon.

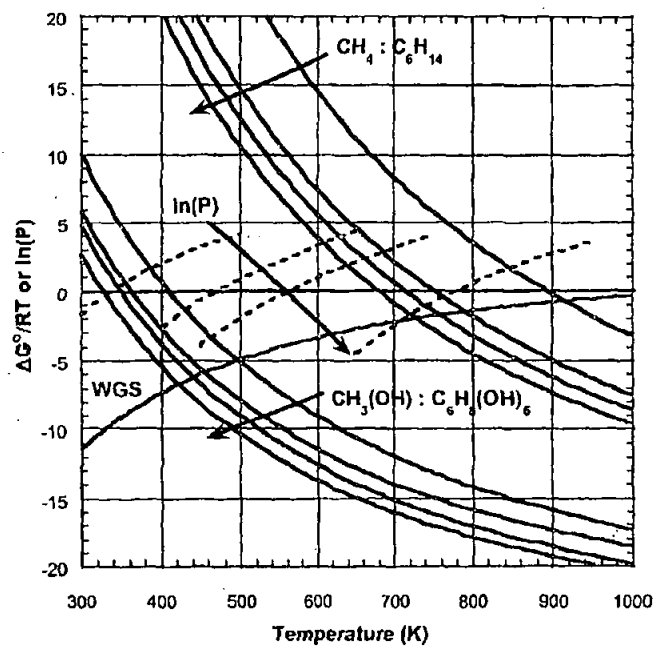
41. The composition of claim 40, wherein the liquid phase comprises an organic phase comprising hexane, pentane and propane and an aqueous phase comprising sorbitol.

42. The composition of at least one of claims 40 and 41, wherein the liquid phase comprises an organic phase comprising propane and an aqueous phase comprising glycerol.

43. The composition of one of claims 40, 41 and 42, wherein the reforming catalyst comprises one or more materials selected from the group consisting of: platinum, rhenium and rhodium.

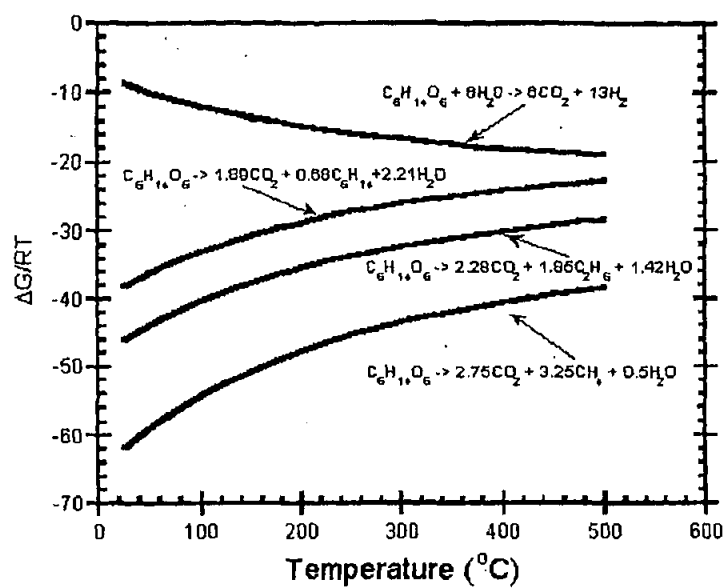
1/5

Figure 1



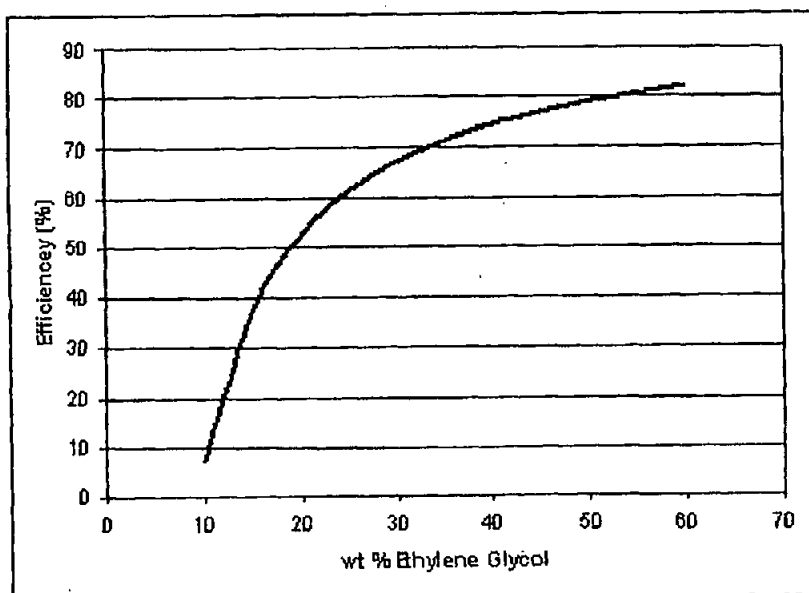
2/5

Figure 2



3/5

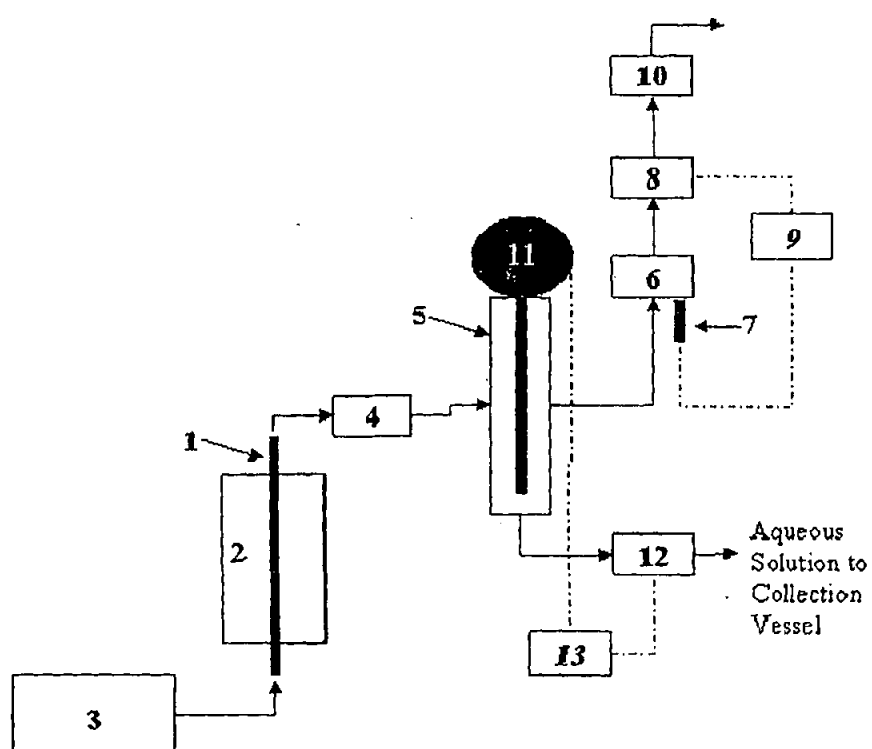
Figure 3



47

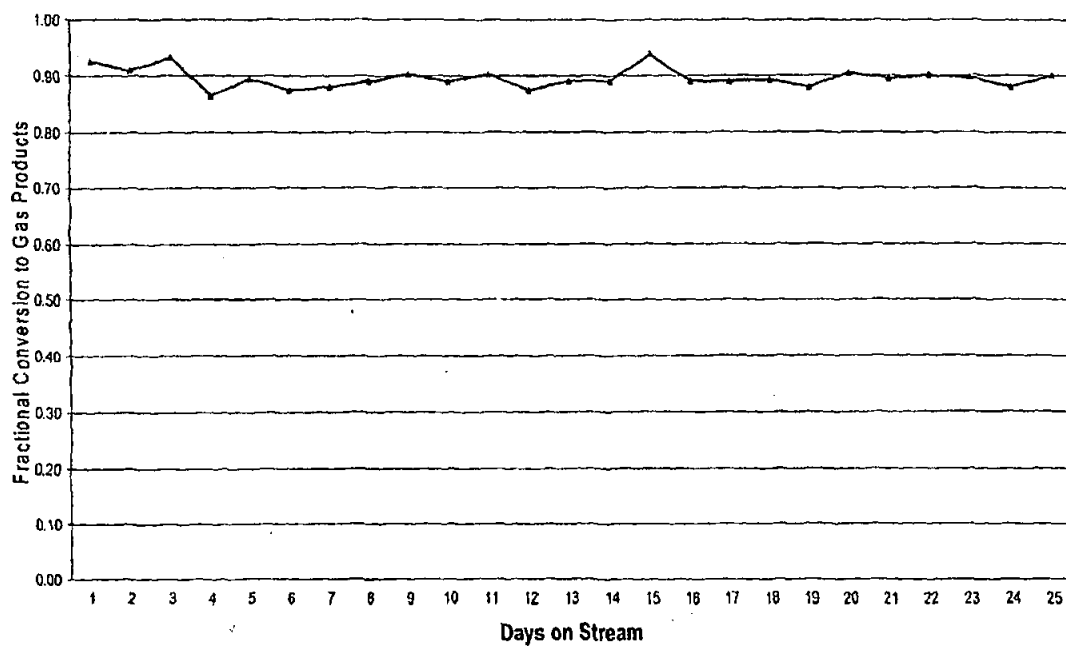
4/5

Figure 4



5/5

Figure 5



(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
5 July 2007 (05.07.2007)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 2007/075476 A3**

- (51) International Patent Classification:  
C01B 3/32 (2006.01) B01J 23/656 (2006.01)  
B07C 1/20 (2006.01) B01J 23/889 (2006.01)
- (21) International Application Number:  
PCT/US2006/048030
- (22) International Filing Date:  
18 December 2006 (18.12.2006)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
60/752,485 21 December 2005 (21.12.2005) 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): CORTRIGHT, Randy, D. [US/US]; 202 N. Allen Street, Madison, WI 53726 (US). VOLLENDORF, Nicholas, W. [US/US]; 4185 South Victoria Circle, New Berlin, WI 53151 (US). HORNEMANN, Charles, C. [US/US]; 326 North Street,

Madison, WI 53704 (US). MCMAHON, Shawn, P. [US/US]; 5949 Schumann Drive, Madison, WI 53711 (US).

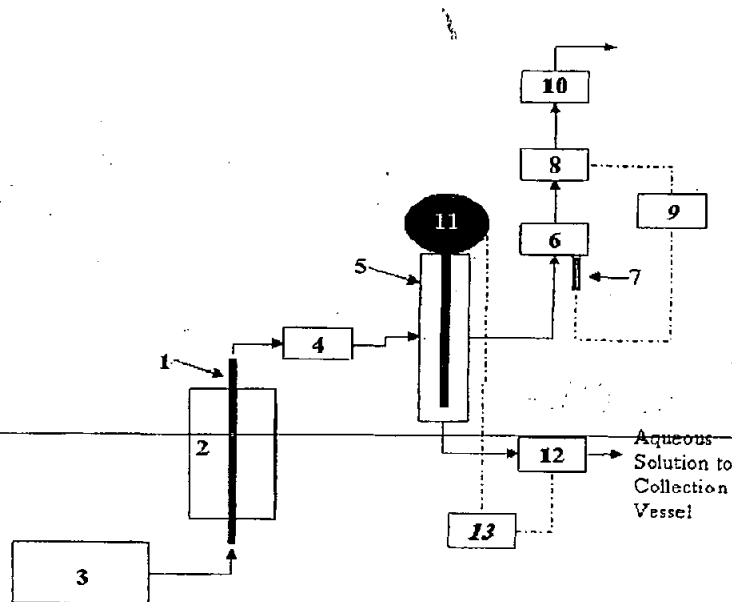
(74) Agent: BERSON, Bennett, J.; Quarles & Brady LLP, P.O. Box 2113, Madison, WI 53701-2113 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continued on next page]

(54) Title: CATALYSTS AND METHODS FOR REFORMING OXYGENATED COMPOUNDS



(57) Abstract: Disclosed are catalysts and methods that can reform aqueous solutions of oxygenated compounds such as ethylene glycol, glycerol, sugar alcohols, and sugars to generate products such as hydrogen and alkanes. In some embodiments, aqueous solutions containing at least 20 wt% of the oxygenated compounds can be reformed over a catalyst comprising a Group VIII transition metal and a Group VIIB transition metal, preferably supported on an activated carbon-supported catalyst. In other embodiments, catalysts are provided for the production of hydrogen or alkanes at reaction temperatures less than 300°C.

WO 2007/075476 A3

50

WO 2007/075476 A3



**Published:**

- *with international search report*
- *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

**(88) Date of publication of the international search report:**

20 March 2008

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/048030

91

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B3/32 C07C1/20 B01J23/656 B01J23/889

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

~~C07C~~ ~~C01B~~ B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | US 2003/099593 A1 (CORTRIGHT RANDY D [US] ET AL) 29 May 2003 (2003-05-29)<br>cited in the application<br>claims 1-10, 17-21, 25-30, 37-43<br>paragraphs [0016] - [0025]<br>paragraphs [0100], [0103], [0107],<br>[0108], [0111]<br>figures 15, 16 | 1-30                  |
| X         | WO 03/045841 A1 (WISCONSIN ALUMNI RES FOUND [US]) 5 June 2003 (2003-06-05)<br>cited in the application<br>claims 1-10, 15-24, 26, 29-32, 37-43<br>page 4, line 25 - page 6, line 5<br>page 19, line 19 - page 21, line 25<br>-----<br>-/-         | 1-30                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 2007

Date of mailing of the international search report

27/12/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stratford, Katja

International application No  
PCT/US2006/048030

PCT/US2006/048030

52

## Category\*

Relevant to claim No.

X

1, 4, 6,  
12-14, 19

**X**

1, 4, 6, 8,  
12-15, 19

X

34-43

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2006/048030**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:  
1-30, 34-43
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/SA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-30

A method and the catalyst for the catalytic reforming of a feedstock solution comprising water and an oxygenated hydrocarbon under reaction temperature and pressure conditions effective to produce hydrogen gas wherein the catalyst used comprises a Group VIIB metal, e.g. Re and a group VIII metal, e.g. Ir, Ni, Pd, Pt, Rh and/or Ru.

---

2. claims: 31-33

A method for the preparation of catalyst comprising a metal e.g. V or Ti or a combination thereof supported on activated carbon.

---

3. claims: 34-43

A method for the catalytic reforming of a feedstock solution comprising water and at least 30 wt.% of an oxygenated hydrocarbon under reaction temperature and pressure conditions effective to produce a reaction product comprising an alkane having 1 to 8 carbon atoms, wherein the catalyst used comprises a Group VIIB metal, e.g. Re and a group VIII metal, e.g. Ir, Ni, Pd, Pt, Rh and/or Ru. A composition matter comprising possible catalyst, reactants and products of such a method.

---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/048030

SS

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date |      | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|------|----------------------------|---------------------|
| US 2003099593                             | A1 | 29-05-2003          | US   | 2003170171 A1              | 11-09-2003          |
|                                           |    |                     | US   | 2004022723 A1              | 05-02-2004          |
| WO 03045841                               | A1 | 05-06-2003          | AU   | 2002364703 A1              | 10-06-2003          |
|                                           |    |                     | BR   | 0214560 A                  | 09-11-2004          |
|                                           |    |                     | CA   | 2467443 A1                 | 05-06-2003          |
|                                           |    |                     | CN   | 1656013 A                  | 17-08-2005          |
|                                           |    |                     | EP   | 1458645 A2                 | 22-09-2004          |
|                                           |    |                     | JP   | 2005510437 T               | 21-04-2005          |
|                                           |    |                     | NZ   | 533175 A                   | 31-03-2006          |
|                                           |    |                     | US   | 2005207971 A1              | 22-09-2005          |
| JP 2004344721                             | A  | 09-12-2004          | NONE |                            |                     |
| FR 2857003                                | A1 | 07-01-2005          | ES   | 2245256 A1                 | 16-12-2005          |
| US 2003220531                             | A1 | 27-11-2003          | NONE |                            |                     |

**CATALIZADORES Y MÉTODOS PARA REFORMAR COMPUESTOS OXIGENADOS**  
 INVESTIGACIÓN O DESARROLLO FEDERALMENTE PATROCINADO

Esta invención se realizó con el apoyo del gobierno de los Estados Unidos otorgado mediante DOC NIST ATP 5 concesión No. 70NANB3H3014 y DOE concesión No. DE-FG36-04GO14258. Los Estados Unidos tienen ciertos derechos en esta invención.

**CAMPO TÉCNICO**

La presente invención se dirige a catalizadores y 10 métodos para reformar compuestos oxigenados, incluyendo compuestos derivados de biomasa, para formar productos tales como hidrógeno o alcanos mediante procesos de reformación, tales como reformación en fase acuosa. Los catalizadores y procesos descritos en la presente pueden utilizarse, por 15 ejemplo, para reformar soluciones acuosas de glicerol, alcoholes sacarosos, azúcares o polioles tales como etilenglicol y propilenglicol, así como ácidos hidrocarboxílicos.

**ANTECEDENTES**

20 Existen cantidades finitas de combustibles fósiles no renovables tales como petróleo crudo y gas natural, que se utilizan actualmente para generar energía. La biomasa (material derivado de plantas) es uno de los recursos de energía renovable más importantes. La conversión de la 25 biomasa en combustibles, químicos, materiales y energía,

reduce la dependencia de petróleo y gas natural extranjero. Actualmente, la biomasa proporciona la única alternativa renovable para combustibles líquidos para transportes. El uso de la biomasa fortalece las economías rurales, disminuye  
5 la dependencia de América al petróleo importado, reduce la contaminación del aire y el agua y reduce las emisiones de gas de invernadero.

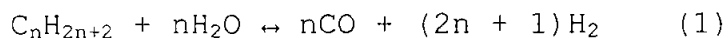
Un reto clave para promover y sustentar la vitalidad y el crecimiento del sector industrial, es  
10 desarrollar tecnologías eficientes y ambientalmente benignas para general combustibles, tales como hidrógeno, a partir de recursos renovables. La generación de energía a partir de recursos renovables tales como la biomasa, reduce la tasa neta de producción de dióxido de carbono, un importante gas  
15 de invernadero que contribuye al calentamiento global. Esto se debe a que la biomasa en sí consume el dióxido de carbono durante su ciclo de vida.

La reformación en fase acuosa (APR) es un proceso de reformación catalítica que genera gas combustible rico en  
20 hidrógeno a partir de compuestos oxigenados derivados de la biomasa (glicerol, azúcares, alcoholes sacarosos). El gas combustible resultante puede utilizarse como una fuente de combustible para la generación de electricidad mediante celdas de combustible de PEM, celdas de combustible de  
25 sólido-óxido, genset para motores de combustión interna o

genset para turbinas de gas. Los procesos APR pueden generar hidrocarburos ligeros (e.g., metano, etano, propano, butano, propano y hexano) y/o hidrógeno mediante la reacción de los compuestos oxigenados con agua líquida a bajas temperaturas (e.g., menores que 300°C). El descubrimiento clave del proceso APR es que la reformación puede efectuarse en la fase líquida. El proceso APR puede presentarse a temperaturas (e.g., de 150°C a 270°C) en las cuales la reacción de cambio de agua-gas es favorable, haciendo posible generar hidrógeno con bajas cantidades de CO en un solo reactor químico. Las ventajas del proceso APR incluyen: (i) llevar a cabo la reacción a presiones (típicamente de 15 a 50 bares) en las cuales el efluente rico en hidrógeno puede purificarse de manera efectiva; (ii) generación de gas combustible rico en hidrógeno a bajas temperaturas sin necesidad de volatilizar el agua, lo cual representa un importante ahorro de energía, (iii) operación a temperaturas en las cuales la reacción de cambio de agua-gas es favorable, haciendo posible generar gas combustible de alta calidad con bajas cantidades de CO en un solo reactor químico, (iv) operación a temperaturas que minimizan las reacciones de descomposición indeseables que se encuentran típicamente cuando los carbohidratos se calientan a temperaturas elevadas, y (v) utilización de las materias primas derivadas de la agricultura encontradas en los Estados Unidos.

El proceso APR toma ventaja de las propiedades termodinámicas de los compuestos oxigenados que contienen una estequiometría de C:O de 1:1 para generar hidrógeno a partir de estos compuestos oxigenados a temperaturas relativamente bajas en una sola etapa de reacción (ver Figura 1), en contraste con ciertos sistemas de multi-reactor utilizados para producir hidrógeno mediante la reformación por vapor de hidrocarburos. La Figura 1 se construyó a partir de los datos de termodinámica obtenidos del Chemical Properties Handbook, C.L., Yaws, McGraw Hill, 1999.

Las condiciones de reacción para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos pueden dictarse por la termodinámica para la reformación por vapor de los alcanos para formar CO y H<sub>2</sub> (reacción 1) y la reacción de cambio de agua-gas para formar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> a partir de CO (reacción 2).



La Figura 1 muestra los cambios en la energía libre Gibbs estándar ( $\Delta G^\circ/RT$  (Temp. Amb.)) asociada con la reacción 1 para una serie de alcanos (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), normalizada por mol del CO producido. La reformación por vapor de alcanos es termodinámicamente favorable (i.e., los valores negativos de  $\Delta G^\circ/RT$ ) a temperaturas mayores que aproximadamente 675 K. Los hidrocarburos oxigenados que tienen una proporción de C:O de 1:1 producen CO y H<sub>2</sub> de

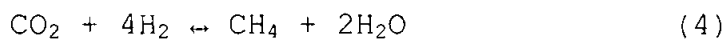
acuerdo con la reacción 3.



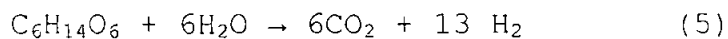
Los hidrocarburos oxigenados relevantes que tienen una proporción de C:O de 1:1 incluyen metanol (CH<sub>3</sub>OH), etilenglicol (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>), glicerol (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>), y sorbitol (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>). En la Figura 1, las líneas punteadas muestran los valores de ln(P) para las presiones de vapor contra la temperatura de CH<sub>3</sub>(OH), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>, y C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub> (presión en unidades de atmósfera). La Figura 1 muestra que la reformación por vapor de estos hidrocarburos oxigenados para producir CO y H<sub>2</sub>, puede ser termodinámicamente favorable a temperaturas significativamente menores que las requeridas para alcanos con números similares de átomos de carbono. Por consiguiente, la reformación por vapor de hidrocarburos oxigenados que tienen una proporción de C:O de 1:1, ofrecería una ruta de baja temperatura para la formación de CO y H<sub>2</sub>. La Figura 1 también muestra que el valor de  $\Delta G^\circ/RT$  para el cambio de agua-gas de CO a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, es más favorable a temperaturas menores. En consecuencia, es posible producir H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a partir de la reformación por vapor de compuestos oxigenados utilizando un proceso catalítico de una etapa, dado que la reacción de cambio de agua-gas es favorable a las mismas bajas temperaturas cuando es posible la reformación por vapor de los carbohidratos.

Aunque la Figura 1 muestra que la conversión de los

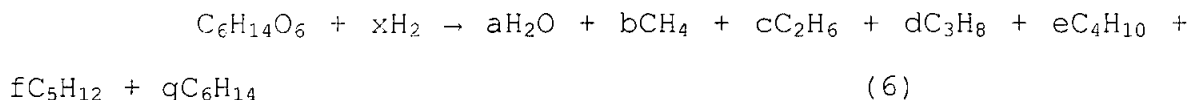
compuestos oxigenados en presencia de agua a  $H_2$  y  $CO_2$  es altamente favorable a esta baja temperatura, la subsecuente reacción de  $H_2$  y  $CO_2$  para formar alcanos ( $C_nH_{2n+2}$ ) y agua, es también altamente favorable a bajas temperaturas. Por ejemplo, la constante de equilibrio a 500 K para la conversión de  $CO_2$  y  $H_2$  en metano (reacción 4), es del orden de 1010 por mol de  $CO_2$ .



La reacción de reformación puede optimizarse no solamente para producir hidrógeno, sino para producir hidrocarburos. Por ejemplo, la reformación completa de sorbitol produce 13 moles de hidrógeno por cada 6 moles del  $CO_2$  producido:



Sin embargo, la reacción más termodinámicamente favorable consume el hidrógeno para producir una mezcla de agua e hidrocarburos:



Con referencia a la Figura 2, las reacciones individuales para la producción de metano, etano y hexano, son todas termodinámicamente favorables (i.e.,  $\Delta G^\circ/RT < 0$ ) a través del rango total de temperatura presentado en la gráfica. Además, la producción de estos hidrocarburos es más favorable que la generación de hidrógeno a partir de la

reacción de agua con sorbitol. La termodinámica para la formación de propano, butano y pentano se ajusta suavemente dentro de la serie homóloga (entre etano y hexano), pero estos rastros se han omitido de la Figura 2 por claridad.

5 Por tanto, como se describe completamente abajo, la presente reacción puede optimizarse para producir una mezcla del producto que comprende casi exclusivamente hidrocarburos más que hidrógeno. La Figura 2 se construyó a partir de los datos de termodinámica obtenidos del Chemical Properties  
10 Handbook, C.L. Yaws, McGraw Hill, 1999.

La Patente de E.U. 6,699,457 para Cortright et al., así como la solicitud de patente de E.U. 2005/0207971 A1 con número de serie 11/124717 y presentada en Mayo 9 de 2005, que se incorporan en la presente mediante la referencia,  
15 describen un método para producir hidrógeno a partir de reactivos de hidrocarburo oxigenados, incluyendo los ejemplos que muestran la conversión de reservas que comprenden hasta 10% de glicerol, glucosa o sorbitol en hidrógeno. El método puede tener lugar en la fase de vapor o en la fase de líquido  
20 condensado. El método puede incluir las etapas de reactivar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene al menos dos átomos de carbono, en presencia de un catalizador que contiene metal. El catalizador contiene un metal seleccionado del grupo que consiste de los metales de  
25 transición del Grupo VIII, sus aleaciones, y mezclas de los

mismos. El método descrito puede operarse a temperaturas más bajas que aquellas utilizadas en la reformación convencional por vapor de alcanos.

La Patente de E.U. 6,953,873 para Cortright et al.,  
5 que se incorpora en la presente mediante la referencia, describe un método para producir hidrocarburos a partir de reactivos de hidrocarburo oxigenado, tales como glicerol, glucosa o sorbitol. El método puede tener lugar en la fase de vapor o en la fase de líquido condensado (preferentemente  
10 en la fase de líquido condensado). El método puede incluir las etapas de reactivar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene al menos dos átomos de carbono, en presencia de un catalizador que contiene metal. El catalizador puede contener un metal seleccionado del grupo  
15 que consiste de los metales de transición del Grupo VIIB, sus aleaciones y mezclas de los mismos. Estos metales pueden sostenerse sobre soportes que exhiben acidez, o la reacción se conduce bajo condiciones de fase líquida en pHs ácidos. El método descrito permite la producción de hidrocarburos  
20 mediante la reacción de fase líquida de agua con compuestos oxigenados derivados de biomasa.

Las Patentes de E.U. Nos. 6,964,757 y 6,964,758 para Cortright et al., que se incorporan en la presente mediante la referencia, describen un método para producir  
25 hidrógeno a partir de reactivos de hidrocarburo oxigenado,

tales como metanol, glicerol, azúcares (e.g., glucosa y xilosa), o alcoholes sacarosos (e.g., sorbitol). El método puede tener lugar en la fase de líquido condensado. El método puede incluir las etapas de reactivar agua y un  
5 hidrocarburo oxigenado soluble en agua, en presencia de un catalizador que contiene metal. El catalizador contiene un metal seleccionado del grupo que consiste de los metales de transición del Grupo VIIB, sus aleaciones y mezclas de los mismos. el método descrito puede operar a temperaturas más  
10 bajas que aquellas utilizadas en la reformación convencional por vapor de alcanos.

La Patente de E.U. No. 4,223,001 para Novotny et al., describe métodos para generar hidrógeno a partir de una reserva acuosa que comprende alcohol soluble en agua, tal  
15 como metanol o etilenglicol, utilizando un catalizador que comprende un metal del Grupo VIII, tal como un catalizador que contiene rodio homogéneo (e.g.,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) en la fase acuosa.

Cortright et al., describen la conversión de  
20 compuestos oxigenados, metanol, etilenglicol, glicerol, sorbitol y glucosa mediante la reformación en fase acuosa sobre un catalizador de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  al 3%. Las temperaturas de reacción variaron de 498 a 538 K, las presiones del sistema variaron entre 29 y 56 bar, y las concentraciones de  
25 alimentación de 1% por peso del compuesto oxigenado.

Cortright R.D.; Davda R.R.; Dumesic J.A., Nature, Vol. 419, p. 964, 2002.

Davda et al., describen los estudios de cinética de reacción de la reformación en fase acuosa de 10% por peso de soluciones de etilenglicol sobre catalizadores de metal soportados en sílice. Las temperaturas de reacción para esta investigación fueron de 483 y 498 K y la presión de reacción de 22 bar. Los resultados de este documento muestran que la actividad catalítica total de estos catalizadores disminuye en el siguiente orden: Pt-Ni>Ru>Rh-Pd>Ir. Davda, R.E.; Shabaker J.W.; Huber G.W.; Cortright R.D.; Dumesic J.A.; Appl. Cat. B: Environmental, Vol. 43, p. 13, 2003.

Shabaker et al., describen los estudios de cinética de reacción de la reformación en fase acuosa de 10% por peso de soluciones de etilenglicol sobre Pt-negro y Pt soportado sobre TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbón activado, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y ZnO. Las temperaturas de reacción fueron de 483 y 498 K, y las presiones de reacción fueron de 22.4 y 29.3 bar, respectivamente. Se observó una alta actividad para la producción de H<sub>2</sub> mediante reformación en fase acuosa sobre Pt-negro y sobre Pt soportado sobre TiO<sub>2</sub>, carbono, y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; se demuestra una moderada actividad catalítica para la producción de hidrógeno mediante Pt soportado sobre SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>; y se exhibe una menor actividad catalítica mediante Pt soportado sobre CeO<sub>2</sub>, ZnO y SiO<sub>2</sub>. El Pt soportado sobre

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y en un grado menor el ZrO<sub>2</sub>, exhiben mayor selectividad para la producción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a partir de la reformación en fase acuosa de etilenglicol. Shabaker J.W.; Huber G.W.; Davda R.R.; Cortright R.D.; Dumesic J.A.; Catalysis Letters, 5 Vol. 88, p. 1, 2003.

Davda et al., describen las condiciones de reacción deseadas para generar hidrógeno con bajas concentraciones de CO mediante la reformación en fase acuosa de etilenglicol sobre 3% por peso del catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las temperaturas 10 de reacción variaron de 498 K a 512 K, la presión del sistema entre 25.8 y 36.2 bar, y las concentraciones de alimentación de etileno entre 2 y 10% por peso. Davda R.R.; Dumesic J.A.; Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 42, p. 4068, 2003.

Huber et al., describen la reacción del sorbitol 15 para producir Cl a través de alcanos C<sub>6</sub> sobre un catalizador a base de platino con cantidades variables de hidrógeno agregadas como co-alimentación. En este documento, el platino se cargó ya sea en alúmina o sílice-alúmina. Este documento trata el mecanismo para este proceso a través de 20 una vía bi-funcional que implica una reacción de deshidratación catalizada con ácido seguida por una reacción de hidrogenación catalizada con metal. Las temperaturas de reacción fueron de entre 498 y 538 K, las presiones de entre 25.8 y 60.7 bar, y las concentraciones de alimentación de 5% 25 por peso de sorbitol. Huber G.W.; Cortright R.S.; Dumesic

J.A., Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 43, p. 1549, 2004.

Davda et al., revisaron la reformación en fase acuosa de compuestos oxigenados. Se tratan los efectos de los soportes, metales soportados, condiciones de reacción, y  
5 configuraciones del reactor. Las concentraciones de los compuestos oxigenados fueron menores que 10% en este documento. Davda R.R.; Shabaker J.W.; Huber G.W.; Cortright R.D.; Dumesic J.A.; Appl. Cat. B: Environmental, Vol. 56, p. 171, 2005.

10 Huber et al., describen la efectividad del catalizador a base de níquel modificado con estaño para la reformación en fase acuosa de compuestos oxigenados tales como etilenglicol, glicerol y sorbitol a 498 K y 538 K. las concentraciones de los estudios de compuestos oxigenados en  
15 esta investigación fueron menores que 5% por peso. Huber, G.W.; Shabaker J.W.; Dumesic J.A.; Science, Vol. 300, p. 2075, 2003.

Las patentes y literatura previas describen los métodos para la reformación en fase acuosa de compuestos  
20 oxigenados solubles en agua en concentraciones de 10% por peso o menores. Los balances de energía en el sistema APR indican que pueden presentarse significativas pérdidas de energía debido a la vaporización del agua en el sistema de reactor para mantener la presión parcial del agua en las  
25 burbujas de gas de hidrógeno formadas en el reactor.

Por tanto, existe la necesidad de sistemas de catalizador y procesos que tengan mayores niveles de actividad para soportar la alta conversión de altas concentraciones de reservas de hidrocarburo oxigenado en un sistema de reformación acuosa.

#### SUMARIO

En una primera modalidad, se proporcionan catalizadores de reformación. Los catalizadores de reformación comprenden preferentemente una mezcla de metales de transición del Grupo VIIB y del Grupo VIII y mezclas de los mismos. preferentemente el catalizador de reformación comprende Re y al menos un metal de transición seleccionado del grupo que consiste de: Ir, Ni, Pd, Pt, Rh y Ru. Opcionalmente, el catalizador comprende además Ce o La. Ejemplos de catalizadores bimetálicos adecuados incluyen: IrRe, NiRe, PdRe, PtRe, Rh<sub>3</sub>Re, RhRe y RuRe. El Pt<sub>1.0</sub>Re<sub>2.5</sub> es un ejemplo de un catalizador particularmente preferido.

El catalizador de reformación puede adherirse a un soporte estable acuoso. Por ejemplo, el catalizador puede adherirse a un soporte que comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste de: carbono, circonia, titanio o cerio. Preferentemente, el catalizador se adhiere a un soporte de carbono. Los soportes de carbono pueden modificarse con otros materiales tales como titanio, vanadio, tungsteno o renio. En un aspecto particular, el catalizador

puede adherirse a un soporte tal que la combinación del catalizador y el soporte comprenda 0.25%-10% por peso del metal del Grupo VIII en el catalizador, y el catalizador comprende Re y el metal del Grupo VIII. La proporción atómica de Re al metal del Grupo VIII se encuentra preferentemente entre 0.25 y 10. Un catalizador preferido comprende  $Pt_{1.0}Re_{2.5}$  adherido a un soporte de carbono.

En una segunda modalidad, se proporcionan métodos para reformar un hidrocarburo oxigenado a partir de una solución de materias primas de hidrocarburo oxigenado, que comprenden la etapa de poner en contacto la solución de materias primas con un catalizador de reformación. El hidrocarburo oxigenado es preferentemente un hidrocarburo soluble en agua, que incluye compuestos de poliol, con cualquier número adecuado de átomos de carbono, tal como los hidrocarburos oxigenados solubles en agua con de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 carbonos. Ejemplos de hidrocarburos oxigenados preferidos incluyen etilenglicol, glicerol, y sorbitol. Los métodos para reformar un hidrocarburo oxigenado incluyen métodos para producir hidrógeno, así como métodos para producir mezclas de hidrógeno y alcanos, a partir de uno o más hidrocarburos oxigenados en una reserva. La solución de materias primas puede ser una solución acuosa con al menos 20 por ciento de la solución de materias primas total de un hidrocarburo

oxigenado que tiene al menos un oxígeno. Por ejemplo, la solución de materias primas puede comprender al menos aproximadamente 20%, 30%, 40% o 50% del hidrocarburo oxigenado.

5                   La solución de materias primas puede ponerse en contacto con el catalizador de reformación bajo condiciones de temperatura de reacción y de presión de reacción efectivas para producir gas de nitrógeno, como se describe en la presente. La temperatura de reacción y la presión se  
10 seleccionan preferentemente para mantener la reserva en la fase líquida. Por ejemplo, la temperatura de reacción puede encontrarse entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 300°C y la presión de reacción puede encontrarse entre aproximadamente 10 bares (145 psi) y aproximadamente 90 bar  
15 (1300 psi). Más preferentemente, la temperatura de reacción puede encontrarse entre aproximadamente 120°C y aproximadamente 300°C, incluso más preferentemente entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 300°C, y la presión de reacción puede encontrarse entre aproximadamente 10 bares  
20 (145 psi) y aproximadamente 50 bares (725 psi). Pueden agregarse opcionalmente modificadores de fase líquida tales como sales solubles en agua de metales álcali o de tierra alcalina, a la reserva en un rango de entre 0.1 y 10% por peso de la solución acuosa para optimizar los productos de  
25 reacción. Por ejemplo, la adición de compuestos para mejorar

el pH de la reserva puede incrementar la cantidad de la producción de hidrógeno en los productos de reacción.

Los métodos para reformar hidrocarburos oxigenados pueden producir una variedad de productos de reacción útiles, tales como hidrógeno, dióxido de carbono y/o hidrocarburos ligeros (e.g., metano, etano, propano, butano y pentano) a partir de una reserva que comprende sorbitol o glicerol. En un aspecto, se proporcionan métodos de producción de alcanos que incluyen poner en contacto la solución de materias primas con un catalizador de reformación. La reserva puede incluir una solución acuosa que tiene aproximadamente 10-60% de uno o más hidrocarburos oxigenados  $C_1-C_6$ , preferentemente glicerol, etilenglicol y/o sorbitol. La reserva puede ponerse en contacto con un catalizador que comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste de platino, rodio y renio. En un aspecto, se proporcionan métodos de producción de hidrógeno que incluyen poner en contacto la solución de materias primas con un catalizador de reformación adecuado, como se describe en la presente.

En una tercera modalidad, se proporcionan métodos para producir un catalizador de reformación. En un aspecto, un método para preparar un catalizador puede incluir la etapas de oxidar un soporte de carbono calentando un soporte de carbono a una temperatura de aproximadamente  $450^{\circ}C$ , introducir aire para formar un soporte de carbón activado, y

poner en contacto un soporte de carbono con un catalizador. Por ejemplo, el carbón activado puede calentarse hasta la temperatura deseada en un vapor de gas inerte, tal como nitrógeno, y después ponerse en contacto con un vapor de aire a una tasa de flujo adecuada, agregado al nitrógeno. El carbono puede tratarse durante un período adecuado y después dejarse enfriar bajo nitrógeno fluido. El método para preparar un catalizador comprende además la etapa de incorporar un óxido de metal en el soporte de carbón activado mediante un humedecimiento incipiente del soporte de carbón activado con una solución que comprende un alcóxido de metal que comprende el óxido de metal. Preferentemente, el óxido de metal se incorpora sin suspender el soporte de carbono en solvente. Por ejemplo, las superficies de carbono funcionalizadas pueden modificarse mediante impregnación de los óxidos de metal previo a la impregnación de los precursores del catalizador. Pueden agregarse soluciones orgánicas de los óxidos de metal adecuados, tales como n-butóxido de titanio o triisopropóxido de óxido de vanadio en isopropanol anhidro, mediante humedecimiento incipiente para la oxidación al aire del carbono funcionalizado y el carbono húmedo puede secarse subsecuentemente.

#### EREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una gráfica que representa la termodinámica para la conversión de hidrocarburos e

hidrocarburos oxigenados en monóxido de carbono e hidrógeno ( $H_2$ );

La Figura 2 es una gráfica que representa la termodinámica para la conversión de sorbitol en hidrógeno, dióxido de carbono, agua y diversos hidrocarburos;

La Figura 3 es una gráfica que representa el efecto de la composición de alimentación en la eficiencia térmica a 100% de conversión en un sistema de reformación en fase acuosa;

La Figura 4 es un diagrama esquemático de un sistema de reactor que puede utilizarse para evaluar la actividad de reformación en fase acuosa de los catalizadores de acuerdo con una modalidad de la presente invención; y

La Figura 5 es una gráfica que representa la conversión del glicerol en productos en fase gaseosa utilizando la reformación en fase acuosa de acuerdo con una de las modalidades de la presente invención.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

Se describen en la presente varios métodos para reformar altas concentraciones de hidrocarburos oxigenados con agua a bajas temperaturas y en la fase líquida. A menos que se indique de otra manera, se definen los siguientes términos en la presente, como se indica a continuación.

El término "reformación" debe denotar genéricamente la reacción total de un hidrocarburo oxigenado y agua para

producir una mezcla de producto que comprende hidrocarburos y/o hidrógeno y CO<sub>2</sub>, sin importar si la reacción tiene lugar en la fase gaseosa o en la fase de líquido condensado. Cuando la distinción es importante, debe anotarse así.

5                   El término metal de transición del "Grupo VIII" se refiere a un elemento seleccionado del grupo que consiste de: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Hs, Mt y Ds, en un estado de oxidación.

10                   El término metal de transición del "Grupo VIIB" se refiere a un elemento seleccionado del grupo que consiste de: Mn, Tc, Re y Bh, en un estado de oxidación.

                  Cuando la reformación de los hidrocarburos oxigenados se lleva a cabo en la fase líquida, la presente invención hace posible la producción de hidrocarburos a partir de soluciones acuosas de hidrocarburos oxigenados que tienen volatilidad limitada, tales como azúcares (glucosa y xilosa) y polioles de un peso molecular más pesado tales como xilitol y sorbitol.

Abreviaturas y Definiciones:

20                   "GC" = cromatógrafo de gas o cromatografía de gas.

"GHSV" = velocidad espacial del gas por hora.

"psig" = libras por pulgada cuadrada en relación a la presión atmosférica (i.e., presión calibrada).

25                   "Velocidad espacial" = la masa/volumen del

reactivo por unidad del catalizador por unidad de tiempo.

"TOF" = frecuencia de recambio.

"WHSV" = velocidad espacial en peso por hora =  
masa del compuesto oxigenado por masa del catalizador por  
5 hora.

"WGS" = cambio de agua-gas.

#### Hidrocarburos Oxigenados

Los hidrocarburos oxigenados para los procesos de  
reformación descritos en la presente son preferentemente  
10 solubles en agua. Deseablemente, el hidrocarburo oxigenado  
tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente de 1  
a 6 átomos de carbono. Para las concentraciones de materias  
primas de aproximadamente 30%, se prefieren particularmente  
hidrocarburos oxigenados con de 1 a 6 átomos de carbono. Los  
15 hidrocarburos oxigenados preferidos comprenden al menos 1  
átomo de oxígeno en el hidrocarburo oxigenado y proporciones  
de oxígeno a carbono que varían de 0.50:1.00 a 1.50:1.00,  
incluyendo proporciones de 0.25:1.00, 0.33:1.00, 0.66:1.00,  
0.75:1.00, 1.00:1.00, 1.25:1.00, 1.5:1.00, así como las  
20 proporciones entre las mismas. Preferentemente, los  
hidrocarburos oxigenados tienen una proporción de oxígeno a  
carbono de 1:1. El hidrocarburo oxigenado también puede ser  
un poliol. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos  
oxigenados solubles en agua preferidos, pueden seleccionarse  
25 del grupo que consiste de: metanol, etanol, etanodiol,

etanodiona, ácido acético, propanol, propanodiol, ácido propiónico, glicerol, gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido láctico, ácido pirúvico, ácido malónico, butanodiol, ácido butanoico, aldotetrosas, ácido tautárico, aldopentosas, 5 aldohexosas, cetotetrosas, cetopentosas, cetohehexosas y alditoles. De entre los hidrocarburos oxigenados de 6 carbonos, las aldohexosas y los alditioles correspondientes son particularmente preferidos, siendo de mayor preferencia glucosa y sorbitol. Xilosa, arabinosa, arabinol y xilitol 10 son compuestos oxigenados particularmente preferidos que tienen 5 átomos de carbono. Sucrosa es un hidrocarburo oxigenado preferido que tiene más de 6 átomos de carbono.

La reformación en fase de vapor requiere que los reactivos de hidrocarburo oxigenado tengan una presión de 15 vapor suficientemente alta a la temperatura de reacción de manera que los reactivos se encuentran en la fase de vapor. En particular, los compuestos de hidrocarburo oxigenado preferidos para su uso en el método en fase de vapor de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metanol, 20 etanol, etanodiol, glicerol y gliceraldehído. Cuando la reacción va a tener lugar en la fase líquida, los azúcares tales como sucrosa, glucosa, xilosa y los polioles tales como xilitol y sorbitol, son los hidrocarburos oxigenados más preferidos.

25 En los métodos de la presente invención, el

compuesto de hidrocarburo oxigenado se combina preferentemente con agua para crear una solución acuosa. La proporción de agua a carbono en la solución es preferentemente de aproximadamente 0.5:1 a aproximadamente 7:1, incluyendo las proporciones entre estas tales como 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 y cualquier proporción entre estos valores. Este rango se proporciona como un ejemplo de un rango preferido no limitante. Las proporciones de agua a carbono fuera de este rango también se encuentran incluidas dentro del alcance de esta invención. La solución de materias primas puede ser una solución acuosa con al menos 20 por ciento por peso del total de la solución de materias primas de un hidrocarburo oxigenado que tiene al menos un oxígeno. Por ejemplo, la solución de materias primas puede comprender al menos aproximadamente 20%, 30%, 40%, 50% o 60% de uno o más hidrocarburos oxigenados. A menos que se especifique de otra manera, las referencias a un porcentaje del hidrocarburo oxigenado en la reserva, se refieren a la cantidad total de especies de hidrocarburo oxigenado en la solución de reserva, que puede incluir las mezclas de múltiples especies de hidrocarburos oxigenados.

Preferentemente el balance de la solución de materias primas es agua. En algunas modalidades, la solución de materias primas consiste esencialmente de agua, uno o más hidrocarburos oxigenados y, opcionalmente, uno o más e los

modificadores de la reserva descritos en la presente, tales como sales o ácidos álcali o de tierra alcalina. La solución de materias primas puede contener preferentemente cantidades calculables de hidrógeno, preferentemente menores que  
5 aproximadamente 1 bar de presión parcial. En modalidades preferidas, no se agrega hidrógeno a la reserva.

Un proceso de reformación acuosa puede operarse en concentraciones de alimentación en este rango utilizando diferentes catalizadores. Por ejemplo, Shabaker et al.,  
10 describen la reformación en fase acuosa de soluciones de 5 y 63% por peso de etilenglicol de un catalizador de NiSn. Shabaker J.W.; Simonetti D.A.; Cortright R.D.; Dumesic J.A.; J. Catal., Vol. 231, p. 67, 2005. Como lo muestra la Figura 3, la eficiencia térmica del sistema puede mejorarse operando  
15 el sistema con concentraciones más altas de reserva. La Figura 3 muestra que a medida que se incrementa la concentración de alimentación de 10% por peso a 60% por peso, la eficiencia calculada del sistema se incrementa de menos del 10% a más del 80% a una conversión del 100% del  
20 etilenglicol. La Figura 3 se construyó utilizando los datos de termodinámica y de presión de vapor, tomados del Chemical Properties Handbook, C.L., Yaws, McGraw Hill, 1999.

#### Catalizadores

Los sistemas de catalizador metálico preferidos  
25 para su uso en la presente invención, comprenden uno o más

metales del Grupo VIII combinados con uno o más de los metales del Grupo VIIB. Los metales del Grupo VIIB preferidos serían renio o manganeso. Los metales del Grupo VIII preferidos serían platino, rodio, rutenio, paladio, níquel o combinaciones de los mismos. Las cargas preferidas de los metales del Grupo VIII se encontrarían en el rango de 0.25% por peso a 25% por peso en el carbono, incluyendo los porcentajes por peso de 0.10% e incrementos de 0.05% entre estos valores, tales como 1.00%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% y 20.00%. la proporción atómica preferida de los metales del Grupo VIIB a los del Grupo VIII se encuentra en el rango de 0.25 a 1 hasta de 10 a 1, incluyendo las proporciones entre las mismas tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y de 7.50 a 1.

La composición de catalizador preferida se logra además mediante la adición de óxidos del Grupo IIIB y los óxidos de tierra enrarecida asociados. En este caso, los componentes preferidos serían los óxidos ya sea de lantano o cerio. La proporción atómica preferida de los compuestos del Grupo IIIB a los metales del Grupo VIII se encuentra en el rango de 0.25 a 1 hasta de 10 a 1, incluyendo las proporciones entre las mismas tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00 y de 7.50 a 1.

A menos que se especifique de otra manera, la cita de una composición de catalizador como "X:Y" en la presente,

en donde X y Y son metales, se refiere a un grupo de composiciones de catalizador que comprende al menos los metales X y Y en cualquier combinación estequiométrica adecuada y, opcionalmente, incluyendo otros materiales. De manera similar, la cita de una composición de catalizador como " $X_{1.0}Y_{1.0}$ " se refiere en la presente a una composición que comprende al menos los metales X y Y en una proporción molar estequiométrica de 1:1. Por consiguiente, las composiciones catalíticas particularmente preferidas son composiciones de metal bimetalico descritas por la fórmula X:Y, en donde X es un metal del Grupo VIII y Y es un metal del Grupo VIIB. Por ejemplo, los catalizadores designados "Re:Pt" incluyen los catalizadores bimetalicos  $Re_{1.0}Pt_{1.0}$  y  $Re_{2.5}Pt_{1.0}$ . Además, la cita de un catalizador bimetalico X:Y puede incluir materiales adicionales además de X y Y, tales como La o Ce. Por ejemplo, los catalizadores designados "Re:Rh" en la presente incluyen catalizadores tales como  $Re_{1.0}Rh_{1.0}$ ,  $Re_{1.0}Rh_{3.8}$ ,  $Re_{1.0}Rh_{2.0}Ce_{2.0}$ ,  $Re_{1.0}Rh_{1.0}Ce_{1.0}$  y  $Re_{1.0}Rh_{1.0}La_{3.0}$ .

En algunas modalidades, los catalizadores pueden proporcionarse con un soporte adecuado. Los sistemas de catalizador pueden soportarse sobre una forma de soporte que es estable en las condiciones de reacción seleccionadas. Puede utilizarse cualquier soporte adecuado, pero los soportes son preferentemente suficientemente estables en una solución de reserva, tal como una solución de materias primas

acuosa, para funcionar en un nivel deseado. Un soporte de catalizador particularmente preferido es carbono. Se prefiere que tales soportes de carbono tengan áreas de superficie relativamente altas (mayores que 100 metros cuadrados por gramo). Tales carbonos incluyen carbón activado (granulado, en polvo o en píldoras), telas, felpas o fibras de carbón activado, nanotubos o nanoastas, fullereno de carbono, panales de carbono de alta área de superficie, espumas de carbono (espumas de carbono reticuladas), y bloques de carbono. El carbono puede producirse mediante activación química o por vapor de turba, madera, lignita, carbón, cáscaras de coco, semillas de oliva y carbono a base de aceite. Un soporte preferido es el carbón activado granulado producido de coco. Otros soportes de catalizador útiles para la práctica de la invención incluyen, pero no se limitan a: sílice, sílice-alúmina y alúmina. Preferentemente, el sistema de catalizador es platino sobre sílice o sílice-alúmina, encontrándose el platino aliado o mezclado adicionalmente con níquel o rutenio. El soporte también puede tratarse, mediante modificación de superficie, para modificar los residuos tales como hidrógeno e hidroxilo. Los grupos de superficie de hidrógeno e hidroxilo pueden ocasionar variaciones locales en el pH que afectarían la eficiencia catalítica. El soporte puede modificarse, por ejemplo, tratándolo con un modificador seleccionado del grupo

que consiste de sulfatos, fosfatos, tungstenatos y silanos.

Se prefiere que el carbono seleccionado se pre-  
trate ya sea con vapor, oxígeno (del aire), ácidos  
inorgánicos, o peróxido de hidrógeno para proporcionar más  
5 sitios de oxígeno de superficie. El pre-tratamiento  
preferido sería el uso ya sea de oxígeno (del aire) o  
peróxido de hidrógeno.

El carbono pre-tratado puede modificarse mediante  
la adición de los óxidos del Grupo IVB y del Grupo VB. Se  
10 prefiere utilizar óxidos de titanio, vanadio, circonio y  
mezclas de los mismos.

Los sistemas de catalizador de la presente  
invención pueden prepararse mediante métodos convencionales  
conocidos para los técnicos. Estos métodos incluyen técnicas  
15 de impregnación por evaporación, técnicas de humedecimiento  
incipiente, deposición química de vapor, lavado-  
recubrimiento, técnicas de desintegración por magnetron, y lo  
similar. El método seleccionado para fabricar el catalizador  
no es particularmente crítico para la función de la  
20 invención, con la salvedad de que diferentes catalizadores  
producirán diferentes resultados, dependiendo de  
consideraciones tales como el área de superficie total, la  
porosidad y lo similar.

#### Métodos de Reformación

25 El método de reformación en fase líquida de la

presente invención debe llevarse a cabo generalmente a una temperatura a la cual sea favorable la termodinámica de la reacción propuesta. La presión seleccionada para las reacciones varía con la temperatura. Para las reacciones en  
5 fase de líquido condensado, la presión dentro del reactor debe ser suficiente para mantener los reactivos en la fase de líquido condensado en la entrada del reactor.

El método de reformación en fase de vapor de la presente invención debe llevarse a cabo a una temperatura en  
10 la cual la presión del vapor del compuesto de hidrocarburo oxigenado es de al menos aproximadamente 0.1 atmósferas (y preferentemente mucho más alta), y la termodinámica de la reacción es favorable. Esta temperatura variará dependiendo del compuesto de hidrocarburo oxigenado específico utilizado,  
15 pero se encuentra generalmente en el rango de desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 450°C para las reacciones que tienen lugar en la fase de vapor, y más preferentemente, de aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 300°C para las reacciones en fase de vapor.  
20 Para las reacciones que tienen lugar en la fase de líquido condensado, la temperatura de reacción preferida no debe exceder aproximadamente 300°C.

El método en fase de líquido condensado de la presente invención también puede llevarse a cabo,  
25 opcionalmente, utilizando un modificador que incrementa la

actividad y/o la estabilidad del sistema de catalizador. Se prefiere que el agua y el hidrocarburo oxigenado se reactiven a un pH adecuado de desde aproximadamente 1.0 hasta aproximadamente 10.0, incluyendo valores de pH en incrementos de 0.1 y de 0.05 entre ellos. Generalmente, el modificador se agrega a la solución de materias primas en una cantidad que varía de aproximadamente 0.1% hasta aproximadamente 10% por peso comparada con el peso total del sistema de catalizador utilizado, aunque se incluyen dentro de la presente invención cantidades fuera de este rango.

Opcionalmente, pueden agregarse sales de álcali o de tierra alcalina a la solución de materias primas para optimizar la proporción de hidrógeno en los productos de reacción. Ejemplos de sales solubles en agua adecuadas incluyen una o más seleccionadas del grupo que consiste de sal de hidróxido de metal álcali o de tierra alcalina, carbonato, nitrato o cloruro. Por ejemplo, la adición de sales álcali (básicas) para proporcionar un pH de aproximadamente un pH de 4 hasta un pH de 10, puede mejorar la selectividad del hidrógeno de las reacciones de reformación.

Se proporcionan métodos de producción de alqueno que incluyen poner en contacto la solución de materias primas con un catalizador de reformación. La reserva puede incluir una solución acuosa que tiene aproximadamente 10.60%,

05

preferentemente 20% o 30% o más, de uno o más hidrocarburos oxigenados  $C_1-C_6$ , preferentemente glicerol, etilenglicol, y/o sorbitol. La reserva puede ponerse en contacto con un catalizador que comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste de platino, rodio y renio. Como se describe en los ejemplos, los catalizadores adecuados para su uso en los métodos para producir alcanos incluyen catalizadores de PtRe y RhRe con cantidades variables de cada metal. Los métodos preferidos para la producción de alcanos proporcionan productos que contienen aproximadamente 3-50%, 5-25% o 10-20% de alcanos en el vapor del producto. Preferentemente, los alcanos producidos tienen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o más carbonos y pueden ser hidrocarburos rectos o ramificados.

Opcionalmente, pueden agregarse compuestos acídicos a una reserva o sistema de reactor para proporcionar una selectividad mejorada del alqueno de las reacciones de reformación. Se prefiere que el ácido soluble en agua se seleccione del grupo que consiste de sales de nitrato, fosfato, sulfato y cloruro y mezclas de las mismas. Si se utiliza un modificador acídico opcional, se prefiere que se encuentre presente en una cantidad suficiente para disminuir el pH de la corriente de alimentación acuosa a un valor de entre aproximadamente un pH de 1 y aproximadamente un pH de 4. La disminución del pH de una corriente de alimentación,

de esta manera, puede incrementar la proporción de alcanos en los productos de reacción.

Se describen, a continuación, métodos para generar tanto hidrógeno como alcanos mediante reformación en fase acuosa de los hidrocarburos oxigenados que contienen al menos un carbono y un oxígeno. Estos métodos utilizan una combinación de los metales del Grupo VIIB y del Grupo VIII soportados sobre carbón activado generado de coco, el carbono puede funcionalizarse ya sea mediante tratamiento en ácido, tratamiento con peróxido de hidrógeno o tratamiento con oxígeno, el soporte de carbono puede funcionalizarse además mediante la adición de óxidos ya sea de titanio, vanadio, tungsteno, molibdeno. El desempeño se mejora adicionalmente mediante la adición de óxidos del Grupo IIIB y la tierra enrarecida asociada. El proceso es térmicamente eficiente si el proceso opera a una concentración de alimentación mayor que 20% por peso del compuesto oxigenado, preferentemente mayor que 30% por peso, más preferentemente mayor que 40% por peso o 50% por peso.

En un aspecto, se proporcionan las composiciones de material preferidas. Las composiciones pueden aislarse antes, durante o después de llevar a cabo uno o más de los métodos o procesos descritos en la presente y pueden aislarse dentro de una porción de un sistema de reactor. Una composición preferida comprende en una o más fases: una

composición de catalizador de APR, sorbitol, hidrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos tales como metano, etano, propano, butano, pentano y hexano. Otra composición preferida comprende, en una o más fases: una composición de catalizador de APR, glicerol, hidrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos ligeros tales como metano, etano, propano, butano y pentano. La composición de catalizador en ambas composiciones incluye preferentemente uno o más metales seleccionados del grupo que consiste de: platino, renio y rodio. En particular, una composición comprende una fase sólida que incluye un catalizador que comprende platino, renio y/o rodio, una fase acuosa que incluye sorbitol, una fase gaseosa que incluye hidrógeno, dióxido de carbono y metano, y fases orgánicas o gaseosas que incluyen etano, propano, butano, pentano y hexano. Otra composición comprende una fase sólida que incluye un catalizador que comprende platino, renio y/o rodio, una fase acuosa que incluye glicerol, una fase gaseosa que incluye hidrógeno, dióxido de carbono y metano y fases orgánicas o gaseosas que incluyen etano y propano.

#### Ejemplos

Los siguientes ejemplos deben considerarse ilustrativos de los diversos aspectos de la invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención, el cual se define mediante las reivindicaciones

anexas.

Ejemplo 1 (Método 1)

Se prepararon sistemas de catalizador monometálico soportados sobre carbonos activados, impregnando el carbono con soluciones de precursores metálicos utilizando técnicas de humedecimiento incipiente. (1) Los carbonos activados que se impregnaron se secaron bajo vacío a  $-100^{\circ}\text{C}$  durante la noche y se almacenaron en contenedores sellados hasta utilizarse. (2) Una solución conteniendo el(los) precursor(es) metálico(s), en un volumen igual al volumen de humedecimiento incipiente para impregnar el carbono, se aplicó por goteo, mientras se agitó, al carbón activado. (3) El carbono humedecido se secó bajo vacío como en la etapa 1. (4) Si se requirieron aplicaciones adicionales para lograr la carga de metal deseada, se repitieron las etapas 2 y 3 hasta haber aplicado suficiente precursor de metal.

Ejemplo 2 (5% por peso de Pt sobre C)

Se preparó un catalizador de platino al 5% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 22.49g, conteniendo 3.34 g de hexahidrato de hexacloroplatinato dihidrógeno (IV) a 22.49 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a  $100^{\circ}\text{C}$  bajo vacío.

Ejemplo 3 (5% de Ru sobre C)

Se preparó un catalizador de rutenio al 5% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 38 ml, conteniendo 0.98 g de nitrosilnitrato de rutenio (III) (Alfa Aesar, 1.5% Ru) a 47.52 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío. Se llevaron a cabo tres aplicaciones adicionales utilizando 39 ml de esta solución, después una última aplicación utilizando 14 ml de esta solución diluida a 38 ml. La mezcla de carbono se secó a 100°C bajo vacío entre cada aplicación.

Ejemplo 4 (5% por peso de Rh sobre C)

Se preparó un catalizador de rodio al 5% por peso soportado sobre carbón activado de acuerdo con el método general del Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 38 ml, conteniendo 18.54 g de solución de nitrato de rodio (Alfa Aesar, 13.84% de Rh) a 47.51 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 5 (5% por peso de Re sobre C)

Se preparó un catalizador de renio al 5% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 7.5 ml, conteniendo 0.882 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41% de  $\text{HReO}_4$ ) a 9.502 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C

bajo vacío.

Ejemplo 6 (5% por peso de Pd sobre C)

Se preparó un catalizador de paladio al 5% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del

5 Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 5.916 g de nitrato de paladio (II) (Alfa Aesar, 8.5% Pd) a 9.501 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

10 Ejemplo 7 (5% por peso de Ir sobre C)

Se preparó un catalizador de iridio al 5% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del

Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 62 ml, conteniendo 5.03 g de hidrato de hexacloroiridato dihidrógeno (IV) (Strem, 15 47.64% de Ir) a 44.87 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 8 (15% por peso de Ni sobre C)

Se preparó un catalizador de níquel al 15% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del

20 Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 7.3 ml, conteniendo 7.807 g de hexahidrato de nitrato de níquel (II) (Alfa Aesar, 19.4% Ni) a 8.587 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 12-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C 25 bajo vacío.

### Ejemplo 9

Se evaluaron los catalizadores por su actividad de APR utilizando los sistemas de prueba ilustrados en la Figura 4.

- 5 Los catalizadores se cargaron en un reactor de tubo de acero inoxidable 1, que se encuentra instalado en un calentador de bloque de aluminio 2 para mantener las condiciones isotérmicas. La temperatura de reacción se controla mediante el sub-sistema de control de temperatura.
- 10 Los componentes críticos del sub-sistema de control de temperatura (no mostrado en la Figura 4) son un termopar insertado dentro del reactor de tubo, calentadores de resistencia instalados sobre el bloque de aluminio y un controlador de PID.
- 15 Las soluciones de sustrato (i.e., soluciones de reserva) se alimentan continuamente en el reactor utilizando una bomba de HPLC 3. El material que sale del reactor se enfría a medida que pasa a través del termopermutador 4 antes de entrar al separador de fase 5.
- 20 Los gases salen del separador de fase mediante un colector de gas 6 que se mantiene a una presión constante por medio del sub-sistema de control de presión. Los componentes críticos del sub-sistema de control de presión son el sensor de presión 7, la válvula de control de presión 8 y el
- 25 controlador de PID 9. La cantidad de gas liberada por la

válvula de control de presión 8, se mide mediante un medidor de flujo de masa 10. La composición de este gas se monitorea mediante cromatografía de gas.

El nivel del líquido en el separador de fase 5 se mantiene a un nivel constante mediante el sub-sistema de control de nivel. Los componentes del sub-sistema de control de nivel incluyen el sensor de nivel 11 en el separador de fase, una válvula de control de nivel 12 y un controlador de PID 13. La solución acuosa drenada del separador de fase durante un experimento de evaluación del catalizador, se recolecta, y la cantidad recolectada se mide gravimétricamente. El análisis de esta solución puede incluir, el pH, la concentración total de carbono orgánico, GC para determinar las concentraciones del sustrato no reactivado y de los intermediarios específicos y productos secundarios.

#### Ejemplo 10

Se probaron los sistemas de catalizador monometálico descritos en los Ejemplos 1 a 8, en el aparato descrito en el Ejemplo 9. Los catalizadores se trataron bajo hidrógeno fluido a 250°C antes de introducir el líquido de alimentación conteniendo 10% de etilenglicol al catalizador a 230°C. La Tabla 1 siguiente describe los resultados de la reformación de la solución de etilenglicol sobre el catalizador a 430 psig. La Tabla 1 muestra que, de los

materiales catalíticos monometálicos soportados sobre carbono del Grupo VIII, el platino y el rutenio muestran una actividad apreciable. El renio soportado sobre carbono también muestra algo de actividad de reformación.

5    Tabla 1.    Actividad de los Catalizadores Monometálicos para la APR de 10% de Etilenglicol

|    | Catalizador | Ejemplo | APR<br>T(°C) | P<br>(PSIG) | WHSV<br>(hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión<br>a gas (%) | Composición de gas    |                |                 |
|----|-------------|---------|--------------|-------------|------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------|-----------------|
|    |             |         |              |             |                                          |                         | H <sub>2</sub><br>(%) | Alcanos<br>(%) | CO <sub>2</sub> |
| 10 | 5% Pt       | 2       | 230          | 430         | 0.80                                     | 13%                     | 84%                   | 1%             | 15%             |
|    | 5% Ru       | 3       | 230          | 430         | 0.77                                     | 27%                     | 9%                    | 39%            | 52%             |
|    | 5% Rh       | 4       | 230          | 430         | 0.71                                     | 0%                      | NA                    | NA             | NA              |
|    | 5% Re       | 5       | 230          | 430         | 0.84                                     | 4%                      | 67%                   | 4%             | 29%             |
|    | 5% Pd       | 6       | 230          | 430         | 0.78                                     | 0%                      | NA                    | NA             | NA              |
|    | 5% Ir       | 7       | 230          | 430         | 2.38                                     | 0%                      | NA                    | NA             | NA              |
| 15 | 15% Ni      | 8       | 230          | 430         | 0.58                                     | 0%                      | NA                    | NA             | NA              |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

Ejemplo 11 (catalizador bimetálico de ReIr, 5% por peso de Ir, proporción molar 1:1 de Re:Ir)

20            Se diluyó una solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41% de HReO<sub>4</sub>), 0.87 g, a 7.6 ml con agua DI y se agregó mediante humedecimiento incipiente a 10.00 g de 5% por peso de Ir sobre el catalizador de carbono del Ejemplo 7. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

25    Ejemplo 12 (catalizador bimetálico de ReNi, 5% por peso de

Ni, proporción molar 1:16 de Re:Ni)

Se disolvieron hexahidrato de nitrato de níquel (II) (Alfa Aesar, 19.4% de Ni), 2.577 g, y solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.4% de  $\text{HReO}_4$ ), 0.163 g, en  
5 suficiente agua DI para producir una solución de 7.6 ml. Esta solución se agregó mediante humedecimiento incipiente a 9.409 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 13 (catalizador bimetálico de RePd, 5% por peso de  
10 Pd, proporción molar 1:1 de Re:Pd)

Una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 4.577 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.4% de  $\text{HReO}_4$ ) y 5.906 g de nitrato de paladio (II) (Alfa Aesar, 8.5% de Pd), se agregó a 9.503 g de carbón activado (Calgon OLC-AW,  
15 tamizado a 18-40 mallas) mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 14 (catalizador bimetálico de RePt, 5% por peso de Pt, proporción molar 1:1 de Re:Pt)

Se preparó un catalizador de platino al 5% por peso  
20 sobre carbón activado de acuerdo con el método general del Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, aproximadamente 26 ml, conteniendo 4.261 g de hexahidrato de hexacloroplatinato dihidrógeno (IV) (Alfa Aesar, 39.85% de Pt) a 32.34 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La  
25 mezcla se secó a 100°C bajo vacío. Se agregó una aplicación

adicional de la solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 0.87 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41% de  $\text{HReO}_4$ ) a 10.03 g de la mezcla seca de platino/carbono. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

- 5 Ejemplo 15 (catalizador bimetalico de  $\text{ReRh}$ , 5% por peso de  $\text{Rh}$ , proporción molar 1:3.8 de  $\text{Re}:\text{Rh}$ )

Se agregó una solución acuosa, aproximadamente 7.6 ml, conteniendo 3.55 g de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar, 13.93% de  $\text{Rh}$ ) a 9.51 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, 10 tamizado a 18-40 mallas) mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío. Se llevó a cabo una aplicación adicional de la solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 0.42 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41% de  $\text{HReO}_4$ ). La mezcla se secó a 100°C bajo 15 vacío.

- Ejemplo 16 (catalizador bimetalico de  $\text{ReRh}$ , 5% por peso de  $\text{Rh}$ , proporción molar 1:1 de  $\text{Re}:\text{Rh}$ )

Se agregó una solución acuosa, 24.2 ml, conteniendo 1.60 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41% de 20  $\text{HReO}_4$ ) a 10.01 g de un catalizador Degussa seco G106 NB/W al 5% por peso de  $\text{Rh}$  mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

- Ejemplo 17 (catalizador bimetalico de  $\text{ReRu}$ , 5% por peso de  $\text{Ru}$ , proporción molar 1:1 de  $\text{Re}:\text{Ru}$ )

25 La solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41%

de  $\text{HReO}_4$ ), 1.63 g, se diluyó a 7.3 ml con agua DI y se agregó mediante humedecimiento incipiente a 10.01 g de 5% por peso de Ru sobre el catalizador de carbono del Ejemplo 3. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

5 Ejemplo 18

Los sistemas de catalizador modificado re renio descritos en los Ejemplos 11 a 17 se probaron en el aparato descrito en el Ejemplo 9. Los catalizadores se trataron bajo hidrógeno fluido a 250°C, antes de introducir el líquido de  
10 alimentación conteniendo 10% por peso de etilenglicol al catalizador a 230°C. La Tabla 2 siguiente describe los resultados de la reformación de la solución de etilenglicol sobre el catalizador a 430 psig. La Tabla 2 muestra que la combinación del renio y los metales del Grupo VIII soportados  
15 sobre el carbón activado, mejora significativamente la actividad para la reformación del etilenglicol en comparación con los resultados del Ejemplo 10.

20

25

97

Tabla 2. Actividad de los Catalizadores Monometálicos para la APR de 10% de Etilenglicol

|    | Catalizador (MRe) | Ejemplo | Wt (%) M | Proporciones Molares (Re:M) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión a gas (%) | Composición de gas |             |                 |
|----|-------------------|---------|----------|-----------------------------|---------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------|-----------------|
|    |                   |         |          |                             |                                       |                      | H <sub>2</sub> (%) | Alcanos (%) | CO <sub>2</sub> |
| 5  | IrRe              | 11      | 5% Ir    | 1:1                         | 0.76                                  | 76%                  | 39%                | 19%         | 35%             |
|    | NiRe              | 12      | 5% Ni    | 1:16                        | 0.68                                  | 4%                   | 74%                | 20%         | 6%              |
|    | PdRe              | 13      | 5% Pd    | 1:1                         | 0.73                                  | 20%                  | 54%                | 27%         | 19%             |
|    | PtRe              | 14      | 5% Pt    | 1:1                         | 0.72                                  | 74%                  | 38%                | 36%         | 28%             |
|    | RhRe              | 15      | 5% Rh    | 1:3.8                       | 0.80                                  | 75%                  | 65                 | 6%          | 28%             |
| 10 | RhRe              | 16      | 5% Rh    | 1:1                         | 1.73                                  | 100%                 | 52%                | 20%         | 28%             |
|    | RuRe              | 17      | 5% Ru    | 1:1                         | 1.98                                  | 83%                  | 21%                | 45%         | 32%             |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

Ejemplo 19 (catalizador de RhReCe, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:2:2 de Re:Rh:Ce)

Una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 3.64 g de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar, 13.93% de Rh), 0.82 g de la solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.49% de HReO<sub>4</sub>), 2.18 g de nitrato de cerio (III), se agregó a 9.50 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas) mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 20

Se ha utilizado peróxido de hidrógeno para funcionalizar carbonos activados para proporcionar soportes

mejorados para catalizadores de APR, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.C. Roman-Martinez, C. Salinas Martinez de Lecea, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Applied Catalysis A: General 170 (1998) 93. Se agregó carbón activado, 45 g, 5 lentamente a 1200 ml de solución de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de completar la adición del carbono, la mezcla se dejó durante la noche. La fase acuosa se decantó y el carbono se lavó tres veces con 1200 ml de agua DI, después se secó bajo vacío a 100°C.

10 Ejemplo 21 (catalizador de RhReCe, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:1:1 de Re:Rh:Ce)

Se preparó carbono funcionalizado de peróxido de hidrógeno utilizando el método descrito en el Ejemplo 20 y Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas. Después de la 15 funcionalización, el carbono se secó a 100°C bajo vacío. Una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 2.12 g de nitrato de cerio (III) se agregó mediante humedecimiento incipiente a 9.46 g del carbono funcionalizado de peróxido de hidrógeno. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío. Se llevó a cabo una 20 aplicación adicional de la solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 3.64 g de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar, 12% de Rh) y 1.61 g de la solución de ácido perrénico. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 22 (catalizador de RhReLa, 5% por peso de Rh, 25 proporción molar 1:1:3 de Re:Rh:La)

Se preparó un catalizador de rodio al 5% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del Ejemplo 1. Una solución acuosa, aproximadamente 7.6 ml, conteniendo 3.72 g de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar, 13.65% por peso de Rh) se agregó a 9.5 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío. Se llevó a cabo una aplicación adicional de la solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 1.60 g de la solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41% de  $\text{HReO}_4$ ) y 6.33 g de hexahidrato de nitrato de lantano (III) (Alfa Aesar, 99.9% de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

#### Ejemplo 23

Los catalizadores de Rh/Re modificados con los compuestos del Grupo IIIB descritos en los Ejemplos 19 a 22, se probaron en el aparato descrito en el Ejemplo 9. Los catalizadores se trataron bajo hidrógeno fluido a 250°C antes de introducir el líquido de alimentación conteniendo 10% de etilenglicol al catalizador a 230°C. la Tabla 3 siguiente describe los resultados de la reformación de la solución de etilenglicol sobre el catalizador a 430 psig. La Tabla 3 muestra que la adición de estos compuestos del Grupo IIIB mejora la selectividad al hidrógeno.

Tabla 3. Actividad de los Catalizadores de RhRe atenuada con Ce o La para la APR de 10% de Etilenglicol

| 5 | Catalizador | Ejemplo | Wt<br>% Rh | Proporciones<br>Molares<br>(Re:Rh:Ce o<br>La) | WHSV<br>(hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión<br>a gas (%) | Composición de gas    |                |                 |
|---|-------------|---------|------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------|-----------------|
|   |             |         |            |                                               |                                          |                         | H <sub>2</sub><br>(%) | Alcanos<br>(%) | CO <sub>2</sub> |
|   | RhRe        | 16      | 5%         | 1:1:0                                         | 1.73                                     | 100%                    | 52%                   | 20%            | 280%            |
|   | RhRe Ce     | 19      | 5%         | 1:2:2                                         | 1.8                                      | 56%                     | 63%                   | 6%             | 27%             |
|   | RhRe Ce     | 21      | 5%         | 1:1:1                                         | 2.0                                      | 95%                     | 63%                   | 8%             | 31%             |
|   | RhRe La     | 22      | 5%         | 1:1:3                                         | 0.5                                      | 97%                     | 55%                   | 11%            | 28%             |

10    <sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

Ejemplo 24

15            Se probó un catalizador de Pt/Fe sobre carbono (Degussa CF105) utilizando varias concentraciones de glicerol en agua. Este catalizador contenía una carga de 5% por peso de Pt y 0.5% por peso de Fe. El catalizador se pre-trató bajo hidrógeno fluido a 250°C antes de introducir el líquido de alimentación conteniendo glicerol al catalizador a 230°C.

20    La Tabla 4 muestra los resultados de la reformación de las diferentes soluciones de glicerol sobre este catalizador de Pt/Fe.

Tabla 4. Actividad de 5% por peso de Pt/0.5% por peso de Fe sobre Carbón activado

|    | Wt %<br>Gliserol | APR<br>T(°C) | P<br>(PSI) | WHSV<br>(hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión a<br>gas | Composición de gas    |                |                 |
|----|------------------|--------------|------------|------------------------------------------|---------------------|-----------------------|----------------|-----------------|
|    |                  |              |            |                                          |                     | H <sub>2</sub><br>(%) | Alcanos<br>(%) | CO <sub>2</sub> |
| 5  | 10               | 230          | 433        | 1.8                                      | 62%                 | 67%                   | 5%             | 28%             |
|    | 20               | 230          | 428        | 3.6                                      | 32%                 | 66%                   | 4%             | 30%             |
|    | 30               | 230          | 431        | 5.4                                      | 21%                 | 64%                   | 4%             | 32%             |
|    | 40               | 235          | 429        | 7.2                                      | 13%                 | 62%                   | 4%             | 34%             |
|    | 50               | 238          | 432        | 9.0                                      | 9%                  | 60%                   | 4%             | 36%             |
| 10 | 60               | 237          | 431        | 10.8                                     | 6%                  | 56%                   | 3%             | 41%             |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

Ejemplo 25 (catalizador de PtRe, 5% por peso de Pt, proporción molar 2.5:1 de Re:Pt)

Se diluyó hexahidrato de dihidrogenhexacloroplatinato (IV) (Alfa Aesar 39.85% de Pt) 1.18 g, y solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 79.18% de HReO<sub>4</sub>) 1,92 g, a 10.75 ml. La solución se agregó mediante humedecimiento incipiente a 8.95 g de peróxido de hidrógeno funcionalizado (Ejemplo 20) UU 60 x 120 mallas de carbono, y se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 26

Se ha utilizado la oxidación con aire para funcionalizar los carbonos activados para proporcionar

soportes mejorados para los catalizadores de APR. El carbón activado, 23 g, se colocó en un tubo U de cuarzo y se calentó a 450°C en una corriente de nitrógeno, 150 ml/min. Una vez estabilizada la temperatura, se agregó al nitrógeno una corriente de aire, 50 ml/min. El carbono se trató durante 10 horas, después se dejó enfriar bajo nitrógeno fluido.

Ejemplo 27 (catalizador de RhReCe, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:1:1 de Re:Rh:Ce)

Se agregaron rodio, renio y cerio al carbón activado que se oxidó por aire utilizando el método del Ejemplo 26. Una solución acuosa, 9.3 ml, conteniendo 4.34 g de solución de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar, 13.82% de Rh), 1.85 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 79.18% de  $\text{HReO}_4$ ), 2.53 g de nitrato de cerio (III), se agregó a 11.4 g de carbono oxidado por aire (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas) mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 28 (catalizador de PtRe, 5% por peso de Pt, proporción molar 2.5:1 de Re:Pt)

Se diluyó hexahidrato de dihidrogenhexacloroplatinato (IV) (Alfa Aesar 39-85% de Pt) 1.18 g, y solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 79.18% de  $\text{HReO}_4$ ), 1.92 g, a 10.75 ml. La solución se agregó mediante humedecimiento incipiente a 8.95 g de carbono UU oxidado con aire de 60 x 120 mallas y se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 29 (catalizador de RhReCe, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:1:1 de Re:Rh:Ce)

Se diluyó dihidrato de nitrato de rodio (III) 1,37 g (Alfa Aesar 31.91% de Rh), solución de ácido perrénico 5 (Alfa Aesar 79.18% de  $\text{HReO}_4$ ) y hexahidrato de nitrato de cerio (III), 1.85 g, a 13.2 ml. La solución se agregó a 8.31 g de carbón activado UU de 120 x 200 mallas mediante humedecimiento incipiente y se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 30

10 Las superficies de carbono funcionalizado se modificaron mediante impregnación de los óxidos de metal previo a la impregnación de los precursores de catalizador. Se diluyó n-butóxido de titanio, 1.95 g, a 12 ml con isopropanol anhidroso. Esta solución se agregó mediante 15 humedecimiento incipiente al carbono funcionalizado de oxidación por aire (ver Ejemplo 26 anterior), 10 g. El carbono húmedo se secó bajo vacío a 100°C durante la noche.

Ejemplo 31 (catalizador de RhReCe, 5% por peso, proporción molar 1:1:1 de Re:Rh:Ce)

20 Se disolvió nitrato de rodio (III), 3.86 g, ácido perrénico, 1.64 g, y hexahidrato de nitrato de cerio (III), 2.21 g, en suficiente agua DI para producir 12 ml de solución. Esta solución se agregó mediante humedecimiento incipiente a carbono modificado con titanio del Ejemplo 30, y 25 después se secó bajo vacío a 100°C durante la noche.

### Ejemplo 32

Los catalizadores de los Ejemplos 25 a 31 se pre-  
trataron bajo hidrógeno fluido a 250°C antes de introducir el  
líquido de alimentación conteniendo los compuestos oxigenados  
5 al catalizador a la temperatura de reacción deseada. La  
Tabla 5 muestra los resultados de la reformación de las  
diferentes soluciones sobre estos catalizadores. Cuando se  
compara con los resultados para la conversión de  
concentraciones más altas del glicerol presentado en el  
10 Ejemplo 24, la Tabla 5 muestra que la combinación de renio y  
los metales del Grupo VIII soportados sobre carbón activado,  
mejora significativamente la actividad para la reformación de  
concentraciones más altas de los compuestos oxigenados.

15

20

25

Tabla 5. Actividad para los Catalizadores de APR que reforman sustratos a alta concentración

|    | Materia Prima       | Catalizador | Ejem. | Pretratamiento de carbón | % en Peso M | Proporciones Molares (Re:Rh: Ce o Re:Pt) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión a gas (%) | Composición de gas |             |                   |
|----|---------------------|-------------|-------|--------------------------|-------------|------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------|-------------------|
|    |                     |             |       |                          |             |                                          |                                       |                      | H <sub>2</sub> (%) | Alcanos (%) | CO <sub>2</sub> % |
| 5  | 30% Etilen Glicerol | RhReCe      | 27    | Aire oxidado             | 5%Rh        | 1:1:1                                    | 4.8                                   | 47%                  | 61%                | 10%         | 29%               |
|    | 30% Glicerol        | PtRe        | 25    | H2O2                     | 5%Pt        | 2:5:1                                    | 2.0                                   | 81%                  | 45%                | 17%         | 35%               |
| 10 | 30% Sorbitol        | PtRe        | 28    | Aire oxidado             | 5%Pt        | 2:5:1                                    | 2.2                                   | 57%                  | 36%                | 12%         | 47%               |
|    | 30% Sorbitol        | RhReCe      | 29    | Ninguno                  | 5%Rh        | 1:1:1                                    | 2.0                                   | 28%                  | 36%                | 16%         | 48%               |
|    | 30% Glicerol        | PtRe        | 25    | H2O2                     | 5%Pt        | 2:5:1                                    | 3.2                                   | 66%                  | 43%                | 16%         | 40%               |
|    | 30% Glicerol        | RhReCe      | 31    | Aire oxidado             | 5%Rh        | 1:1:1                                    | 1.8                                   | 81%                  | 49%                | 19%         | 35%               |
| 15 | 30% Glicerol        | RhReCe      | 31    | Ti Modificado            | 5%Rh        | 1:1:1                                    | 1.8                                   | 60%                  | 41%                | 14%         | 46%               |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

20 Ejemplo 33

Las superficies de carbono funcionalizado se modificaron mediante impregnación con óxidos de metal previo a la impregnación de los precursores de catalizador. Se diluyó triisopropóxido de óxido de vanadio 0.67 g, a 12 ml con isopropanol anhidroso. Esta solución se agregó mediante

humedecimiento incipiente al carbono funcionalizado de peróxido de hidrógeno (ver Ejemplo 20 anterior), 10 g. el carbono húmedo se secó bajo vacío a 100°C durante la noche.

Ejemplo 34 (catalizador de RhReCe, 5% por peso de Rh, 5 proporción molar 1:1:1 de Re:Rh:Ce)

Se disolvió nitrato de rodio (III), 3.82 g, ácido perrénico, 1.69 g y hexahidrato de nitrato de cerio (III), 2,21 g, en suficiente agua DI para producir 12 ml de solución. Esta solución se agregó mediante humedecimiento 10 incipiente a carbono modificado con vanadio, y después se secó bajo vacío a 100°C durante la noche.

Ejemplo 35

Los catalizadores de los Ejemplos 29, 31 y 34 se pre-trataron bajo hidrógeno fluido a 250°C antes de 15 introducir el líquido de alimentación conteniendo los compuestos oxigenados al catalizador a la temperatura de reacción deseada. La Tabla 6 muestra los resultados de la reformación de 30% por peso de sorbitol a 240°C y 495 psig. Esta tabla muestra que la adición ya sea de Ti o V mejora 20 significativamente la conversión del sorbitol.

Tabla 6. Actividad para Catalizadores de APR, 30% de sorbitol, soportados sobre carbonos modificados.

| Catalizador | Ejem. | Pretratamiento de carbón                   | % en Peso M | Proporciones Molares (Re:Rh:Ce o Re:Pt) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión a gas (%) | Composición de gas |             |                   |
|-------------|-------|--------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------|-------------------|
|             |       |                                            |             |                                         |                                       |                      | H <sub>2</sub> (%) | Alcanos (%) | CO <sub>2</sub> % |
| RhReCe      | 29    | Ninguno                                    | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 2.0                                   | 28%                  | 36%                | 16%         | 48%               |
| RhReCe      | 31    | Aire oxidado Ti                            | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                   | 72%                  | 51%                | 11%         | 40%               |
| RhReCe      | 34    | Modificado H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> V | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                   | 83%                  | 47%                | 12%         | 42%               |
|             |       | Modificado                                 |             |                                         |                                       |                      |                    |             |                   |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

Ejemplo 36

Se ha encontrado que la adición de bases incrementa significativamente la cantidad de hidrógeno generada durante la reformación en fase acuosa. La Tabla 7 muestra los efectos de agregar cantidades varias de NaOH y KOH.

Tabla 7. Efecto de la Adición de Base a la Alimentación en la Actividad y Selectividad para Catalizadores de APR

|    | Materia Prima | Catalizador | Ejem.           | Base       | % en Peso M | Proporciones Molares (Re:Rh:Ce o Re:Pt) | WHS V (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión a gas (%) | Composición de gas |             |                   |
|----|---------------|-------------|-----------------|------------|-------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------|-------------------|
|    |               |             |                 |            |             |                                         |                                        |                      | H <sub>2</sub> (%) | Alcanos (%) | CO <sub>2</sub> % |
| 5  | 30% Sorbitol  | RhReCe      | Na <sup>b</sup> | Ninguno    | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                    | 70%                  | 47%                | 12%         | 40%               |
|    | 30% Sorbitol  | RhReCe      | b               | 0.5% NaOH  | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.7                                    | 71%                  | 53%                | 8%          | 39%               |
|    | 30% Sorbitol  | RhReCe      | B               | 1.25% NaOH | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                    | 78%                  | 57%                | 8%          | 37%               |
| 10 | 30% Sorbitol  | RhReCe      | B               | 1.5% NaOH  | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                    | 75%                  | 56%                | 8%          | 34%               |
|    | 30% Sorbitol  | RhReCe      | B               | 1.65% NaOH | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                    | 73%                  | 56%                | 8%          | 34%               |
|    | 30% Sorbitol  | PtRe        | 28              | Ninguno    | 5%Pt        | 2.5:1                                   | 2.2                                    | 57%                  | 36%                | 12%         | 47%               |
|    | 30% Sorbitol  | PtRe        | 28              | 2.5% KOH   | 5%Pt        | 2.5:1                                   | 2.2                                    | 64%                  | 55%                | 7%          | 36%               |
| 15 | 50% Sorbitol  | RhReCe      | 31              | Ninguno    | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                    | 81%                  | 49%                | 19%         | 35%               |
|    | 50% Sorbitol  | RhReCe      | 31              | 1.65% NaOH | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                    | 75%                  | 57%                | 12%         | 33%               |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

20 <sup>b</sup>la preparación de este catalizador (sobre carbono modificado con vanadio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) no se describió en ningún ejemplo, pero el procedimiento fue similar al Ejemplo 34.

Ejemplo 37

Se preparó un catalizador de platino al 3% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del

25 Ejemplo 1. Una solución acuosa, aproximadamente 9.5 ml,

conteniendo 0.75 g de hexahidrato de hexacloroplatinato dihidrógeno (IV) (Alfa Aesar 39.85% de Pt) y 1.22 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 79.18% de  $\text{HReO}_4$ ) se agregó a 10.0 g de carbono funcionalizado con peróxido  
5 (Calgon UU, tamizado a 60.120 mallas, funcionalizado utilizando el método del Ejemplo 20). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

#### Ejemplo 38

El catalizador del Ejemplo 37 se pre-trató bajo  
10 nitrógeno fluido a 350°C, antes de introducir el líquido de alimentación conteniendo los compuestos oxigenados al catalizador a la temperatura de reacción deseada. La Figura 5 muestra los resultados dependientes del tiempo de la conversión fraccionaria a gas para reformar 50% por peso de  
15 glicerol a 260°C, 600 psig, y una WHSV de 0.55 en base a la tasa de alimentación del glicerol.

Ejemplo 39 (catalizador bimetalico de ReRh, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:2 de Re:Rh)

Una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 0.85 g de  
20 solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 76.41% de  $\text{HReO}_4$  se agregó a 10.0 g de 5% por peso del catalizador de Rh, Ejemplo 4, mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 40 (catalizador bimetalico de ReRh, 5% por  
25 peso de Rh, proporción molar 1:1 de Re:Rh)

Una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 1.61 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 76.41% de  $\text{HReO}_4$  se agregó a 10.0 g de 5% por peso del catalizador de Rh, Ejemplo 4, mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 41 (catalizador bimetálico de ReRh, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:1 de Re:Rh)

Una solución acuosa, 15 ml conteniendo 3.15 g de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar) se agregó a 19.0 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas) mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío. Se llevó a cabo una aplicación adicional de la solución acuosa, 15.2 ml, conteniendo 3.14 g de la solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 79.2% de  $\text{HReO}_4$ ). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 42 (catalizador bimetálico de ReRh, 5% por peso de Rh, proporción molar 2:1 de Re:Rh)

Una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 1.57 g de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar) y 3.11 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 76.41% de  $\text{HReO}_4$  se agregó a 9.53 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas) mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 43

Se ha encontrado que el incremento en la carga de

111

renio mejorará la producción de productos de alqueno. La  
Tabla 8 muestra los resultados de la reformación de dos  
concentraciones de etilenglicol sobre catalizadores con  
proporciones variables de Re a Rh. A medida que se  
5 incrementó esta proporción, se incrementó la concentración de  
alcanos en el gas de producto.

Tabla 8. Efecto del incremento de la proporción de Re:Rh en  
la actividad y selectividad para catalizadores de APR.

| Materia Prima    | Catalizador | Ejem | T (°C) | % en Peso M | Proporciones Molares (Re:Rh) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión a gas (%) | Composición de gas |             |                   |
|------------------|-------------|------|--------|-------------|------------------------------|---------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------|-------------------|
|                  |             |      |        |             |                              |                                       |                      | H <sub>2</sub> (%) | Alcanos (%) | CO <sub>2</sub> % |
| 10 Etilen Glicol | 10% RhRe    | 15   | 210    | 5%          | 1:3.8                        | 0.8                                   | 36%                  | 65%                | 7%          | 27%               |
| Etilen Glicol    | 10% RhRe    | 39   | 210    | 5%          | 1:2                          | 0.7                                   | 89%                  | 59%                | 12%         | 29%               |
| 15 Etilen Glicol | 10% RhRe    | 40   | 210    | 5%          | 1:1                          | 0.7                                   | 100%                 | 48%                | 24%         | 27%               |
| Etilen Glicol    | 30% RhRe    | 41   | 230    | 5%          | 1:1                          | 2.2                                   | 19%                  | 60%                | 10%         | 28%               |
| 20 Etilen Glicol | 30% RhRe    | 42   | 230    | 5%          | 2:1                          | 2.1                                   | 20%                  | 53%                | 17%         | 30%               |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

Las modalidades y ejemplos descritos deben considerarse en todos los aspectos, solamente como  
25 ilustrativos y no como restrictivos y, en consecuencia, el

alcance de la invención se indica por medio de las reivindicaciones anexas más que por medio de la descripción anterior. Todos los cambios que entran en el significado y rango de equivalencia de las reivindicaciones se encuentran  
5 dentro de su alcance.

### REIVINDICACIONES

1. Un método para reformar hidrocarburos oxigenados que comprende la etapa de poner en contacto una solución de materias primas que comprende agua y al menos 20 por ciento en peso de la solución total de materias primas de un hidrocarburo oxigenado con un catalizador para reformar bajo condiciones de temperatura y presión de reacción para producir gas hidrógeno, en donde el hidrocarburo oxigenado tiene al menos un oxígeno y en donde el catalizador para reformación comprende un metal de transición del Grupo VIIB y metal de transición del Grupo VIII.

2. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el catalizador de reformación comprende un metal del Grupo VIIB y un metal de transición del Grupo VIII en un soporte de carbón.

3. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1 y 2, en donde el catalizador de reformación comprende Re y al menos un metal de transición seleccionado a partir del grupo que consiste de: Ir, Ni, Pd, Pt, Rh y Ru.

4. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2 y 3, en donde el catalizador además comprende Ce o La.

5. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4 en donde el catalizador se

selecciona a partir del grupo que consiste de: IrRe, NiRe, FdRe, PtRe, Rh<sub>3</sub>Re, RhRe, y RuRe.

6. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5 en donde el catalizador  
5 además comprende Ce o La.

7. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6 en donde las materias primas se ponen en contacto con el catalizador de reformación en la fase líquida y el catalizador se adhiere a un apoyo  
10 acuoso, estable.

8. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 en donde el catalizador se adhiere a un soporte que comprende uno o más materiales seleccionados a partir del grupo que consiste de: carbón,  
15 circonio, titanio, cerio y combinaciones de los mismos.

9. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 en donde el catalizador se adhiere a un soporte que comprende de carbón modificado con titanio, vanadio, tungsteno o renio.

20 10. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9, en donde el metal del Grupo VIIB es Re, una proporción atómica de Re con respecto al metal del Grupo VIII en el catalizador es de 0.25-a-1 a 10-a-1, el catalizador se adhiere a un apoyo, y la  
25 combinaciones del catalizador y el soporte comprenden desde

0.25 % en peso a 10% en peso del metal del Grupo VIII.

11. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10, en donde el catalizador comprende  $Pt_j Re_{25}$  adheridos a un apoyo  
5 de carbón.

12. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11, en donde la solución de materia prima comprende al menos alrededor de 30% del hidrocarburo oxigenado.

10 13. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12, en donde la solución de materia prima comprende al menos 50% del compuesto oxigenado.

14. El método de conformidad con al menos una de  
15 las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 y 13, en donde el hidrocarburo oxigenado tiene 1 - 6 átomos de carbono.

15. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,  
20 13 y 14, en donde el hidrocarburo oxigenado se selecciona a partir del grupo que consiste del: etilenglicol, glicerol, y sorbitol.

16. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,  
25 13, 14 y 15, en donde la temperatura de reacción está entre

alrededor de 150°C y alrededor de 300°C y en donde la presión de reacción está entre alrededor de 10 bar (145 psi) y alrededor de 90 bar (725 psi).

17. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16, además comprende la etapa de agregar una sal metálica álcali o alcalino terrea a la solución de materia prima antes de poner en contacto la solución de materias primas con el catalizador de reformación.

18. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 y 17, en donde el catalizador comprende  $\text{Pt}_{1.0}\text{Re}_{2.5}$  adherido a un soporte de carbón; en donde la solución de materia prima comprende agua y al menos 30% de un hidrocarburo oxigenado seleccionado a partir del grupo que consiste de: etilenglicol, glicerol y sorbitol; la temperatura de reacción está entre alrededor de 80°C y alrededor de 300°C.

19. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 y 18, en donde las condiciones de temperatura de reacción y presión de reacción son efectivas para producir una mezcla de alcanos y gas hidrógeno.

20. Un método para reformar hidrocarburos oxigenados que comprenden la etapa de poner en contacto una

solución que comprende agua y un hidrocarburo oxigenado con un catalizador de reformación bajo condiciones de temperatura de reacción y presión de reacción efectivas para producir gas hidrógeno, en donde el hidrocarburo oxigenado comprende oxígeno y tiene al menos dos átomos de carbón y en donde el catalizador de reformación comprende Re y un segundo metal seleccionado a partir del grupo que consiste de: Ir, Ni, Pt, Pd, Pt, Rh y Ru.

21. El método de conformidad con la reivindicación 20, en donde el hidrocarburo oxigenado tiene 1 -6 átomos de carbono y una estequiometría de C:O de 1 :1; en donde la temperatura de reacción está entre alrededor de 120°C y alrededor de 300°C y en donde la presión de reacción está entre alrededor de 1 bar (14.5 psi) y alrededor de 50 bar (725 psi).

22. Un método para producir una mezcla de hidrógeno y alcanos que comprende la etapa de poner en contacto una solución que comprende agua y un hidrocarburo oxigenado con un catalizador de reformación bajo condiciones de temperatura de reacción y presión de reacción efectivas para producir gas hidrógeno, en donde el hidrocarburo oxigenado comprende oxígeno y al menos dos átomos de carbono y en donde el catalizador de reformación comprende Re y un segundo metal seleccionado a partir del grupo que consiste de: Ir, Ni, Pt, Pd, Pt, Rh and Ru.

23. El método de conformidad con la reivindicación 22, en donde el hidrocarburo oxigenado tiene 1 - 6 átomos de carbono y una estequiometría de C:O de 1:1; en donde la temperatura de reacción es de entre alrededor de 120°C y  
5 alrededor de 300°C y en donde la presión de reacción está entre alrededor de 1 bar (14.5 psi) y alrededor de 50 bar (725 psi).

24. Un catalizador de apoyo de reformación de fase acuosa que comprende: a). un soporte de carbón impregnado  
10 con titanio, vanadio o una combinación de los mismos; y b). una composición catalítica adherida al soporte de carbón, la composición catalítica comprende Re y un segundo metal seleccionado a partir del grupo que consiste de: Ir, Ni, Pt, Pd, Pt, Rh y Ru.

15 25. El catalizador soportado de la reivindicación 24, en donde la composición catalítica incluye un catalizador bi-metálico seleccionado a partir del grupo que consiste de: IrRe, NiRe, PdRe, PtRe, Rh<sub>3</sub>Re, RhRe, y RuRe.

26. El catalizador soportado de al menos una de las  
20 reivindicaciones 24 y 25, en donde la composición catalítica comprende Pt<sub>1-5</sub>Re<sub>2-5</sub> adherido al soporte de carbón.

27. El catalizador soportado de al menos una de las reivindicaciones 24, 25 y 26, en donde el catalizador además comprende Ce o La adherido al soporte de carbón o la  
25 composición catalítica.

28. El catalizador de al menos una de las reivindicaciones 24, 25, 26 y 27 en donde el soporte está impregnado con titanio, vanadio o una combinación de los mismos.

5           29. El catalizador soportado de al menos una de las reivindicaciones 24, 25, 26, 27 y 28, además comprende Ce o La adherido al soporte de carbón o la composición catalítica; en donde la composición catalítica es un catalizador bi-metálico seleccionado a partir del grupo que consiste de:  
10 IrRe, NiRe, PdRe, PtRe, Rh<sub>3</sub>Re, RhRe, RuRe y Pt<sub>1-0</sub>Re<sub>2-5</sub>; y en donde el soporte está impregnado con titanio, vanadio o una combinación de los mismos.

30. El catalizador soportado de al menos una de las reivindicaciones 25, 26, 27, 28 y 29, en donde la composición  
15 catalítica se selecciona a partir del grupo que consiste de: Re<sub>1-0</sub>Rh<sub>3-5</sub>, Ni<sub>1-0</sub>Re<sub>1610</sub>, Re<sub>1-0</sub>Rh<sub>2-0</sub>Ce<sub>2-0</sub>, ReL<sub>0</sub>Rh<sub>1-0</sub>Ce<sub>1-0</sub>, Re<sub>1-0</sub>Rh<sub>1-0</sub>La<sub>3-0</sub>, y Re<sub>2-5</sub>PtI<sub>0</sub>.

31. Un método para preparar un catalizador que comprende la etapa de: agregar un óxido de metal en un  
20 soporte de carbón activado por humectación incipiente del soporte de carbón activado con una solución que comprende un solvente orgánico y unos alcóxidos de metal que comprenden óxido de metal.

32. El método de conformidad con la 31, en donde  
25 el metal es vanadio, titanio o una combinación del mismo.

33. El método de al menos una de las reivindicaciones 31 y 32 además comprende, secar el soporte de carbón activado modificado con el óxido de metal y agregar una solución que comprende un precursor del catalizador metálico al soporte de carbón activado modificado con el óxido de metal.

34. Un método para producir alcanos que comprende la etapa de poner en contacto una solución de materias primas que comprende agua y al menos 30 por ciento en peso de la solución de materias primas total de un hidrocarburo oxigenado con un catalizador de reformación bajo condiciones de temperatura de reacción y presión de reacción efectivas para producir un producto de reacción que comprende un alcano que tiene 1 a 8 átomos de carbono, en donde el hidrocarburo oxigenado tiene al menos un oxígeno y en donde el catalizador de reformación comprende un metal de transición del Grupo VIIB y un metal de transición del Grupo VIII.

35. El método de conformidad con la reivindicación 34, en donde el catalizador de reformación comprende uno o más materiales seleccionados a partir del grupo que consiste de: platino, renio y rodio.

36. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 34 y 35, en donde el catalizador se selecciona a partir del grupo que consiste de PtRe y RhRe.

37. El método de conformidad con al menos una de

las reivindicaciones 34, 35 y 36, en donde el hidrocarburo oxigenado comprende 1 a 6 átomos de carbono.

38. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 34, 35, 36 y 37, en donde el alcano se selecciona a partir del grupo que consiste de: metano, etano, propano, butano, pentano y hexano.

39. El método de conformidad con al menos una de las reivindicaciones 34, 35, 36, 37 y 38, en donde el método además comprende la etapa de recolectar los productos de reacción después de poner en contacto la solución de materia prima con el catalizador de reformado, los productos de reacción comprenden alrededor de 3 - 25% de los alcanos, hidrógeno y dióxido de carbono.

40. Una composición de materia que comprende:

(a) un catalizador de reformación que comprende un metal de transición del Grupo VIIB y un metal de transición del Grupo VIII;

(b) una fase gaseosa que comprende hidrógeno, metano, dióxido de carbono y uno o más compuestos seleccionados a partir del grupo que consiste de: etano y propano;

(c) una fase líquida que comprende un hidrocarburo  $C_1$  - $C_6$  oxigenado.

41. La composición de conformidad con la reivindicación 40, en donde la fase líquida comprende una

fase orgánica que comprende hexano, pentano y propano y una fase acuosa que comprende sorbitol.

42. La composición de conformidad con una de las reivindicaciones 40 y 41, en donde la fase líquida comprende  
5 una fase orgánica que comprende propano y una fase acuosa que comprende glicerol.

43. La composición de conformidad con una de las reivindicaciones 40, 41 y 42, en donde el catalizador de reformado comprende uno o más materiales seleccionados a  
10 partir del grupo que consiste de: platino, renio y rodio.

**RESUMEN**

Se describen catalizadores y métodos que pueden reformar soluciones acuosas de compuestos oxigenados tal como etilenglicol, glicerol, alcoholes sacarosos y azúcares para  
5 generar productos tales como hidrógeno y alcanos. En algunas modalidades, las soluciones acuosas que contienen al menos 20% en peso de los compuestos oxigenados pueden reformarse a través de un catalizador que comprende un metal de transición del Grupo VIII y un metal de transición del Grupo VIIB,  
10 preferentemente soportados sobre un catalizador soportado por carbón activado. En otras modalidades, los catalizadores se proporcionan para la producción de hidrógeno o alcanos a temperaturas de reacción menores a 300°C.

## AMENDED CLAIMS

1. A method of reforming oxygenated hydrocarbons comprising the step of contacting a feedstock solution comprising water and at least 20 weight percent of the total feedstock solution of an oxygenated hydrocarbon with a reforming catalyst under conditions of reaction temperature and reaction pressure effective to produce hydrogen gas and alkanes having 1 to 8 carbon atoms, wherein the oxygenated hydrocarbon has at least one oxygen atom, and wherein the reforming catalyst comprises rhenium and at least one Group VIII transition metal on an aqueous-stable support.
2. The method of claim 1, wherein the conversion to hydrogen gas is greater with the reforming catalyst than the conversion to hydrogen gas using the same feedstock solution and the same catalyst absent rhenium.
3. The method of claim 1, wherein the conversion to alkanes with the reforming catalyst is greater than the conversion to alkanes using the same feedstock solution and the same catalyst absent rhenium.
4. The method of claim 1, wherein the support comprises activated carbon, and wherein the combination of rhenium and the at least one Group VIII transition metal on the activated carbon significantly enhances the activity for reforming the oxygenated hydrocarbon compared to a monometallic catalyst comprising Pt, Ru, Rh, Re, Pd, Ir or Ni.
5. The method of claim 1, wherein the aqueous-stable support comprises activated carbon, and wherein the combination of rhenium and the at least one Group VIII transition metal on the activated carbon significantly enhances the activity for reforming the oxygenated hydrocarbon compared to a Pt/Fe on carbon catalyst.
6. The method of any one of claims 1-5, wherein the reforming catalyst comprises Re and at least one transition metal selected from the group consisting of: Ir, Ni, Pd, Pt, Rh and Ru.
7. The method of any one of claims 1-6, wherein the reforming catalyst further comprises Ce or La.

8. The method of any one of claims 1-7, wherein the aqueous-stable support comprises one or more materials selected from the group consisting of: carbon, zirconia, titania, ceria and combinations thereof.
  
9. The method of any one of claims 1-7, wherein the aqueous-stable support comprises carbon modified with titanium, vanadium, tungsten or rhenium.
  
10. The method of any one of claims 1-9, wherein the atomic ratio of Re to the Group VIII metal in the catalyst is from 0.25-to-1 to 10-to-1, and the combination of the catalyst and the support comprises from 0.25 wt% to 10 wt% Group VIII metal.
  
11. The method of any one of claims 1-10, wherein the catalyst is selected from the group consisting of:  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{3.8}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}$ ,  $\text{Ni}_{1.0}\text{Re}_{16.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{2.0}\text{Ce}_{2.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}\text{La}_{3.0}$ , and  $\text{Re}_{2.5}\text{Pt}_{1.0}$ .
  
12. The method of any one of claims 1-11, wherein the feedstock solution comprises at least 50% of the oxygenated compound.
  
13. The method of any one of claims 1-12, wherein the reaction temperature is between about 80°C and about 300°C and wherein the reaction pressure is between about 10 bar (145 psi) and about 50 bar (725 psi).
  
14. An aqueous phase reforming supported catalyst comprising:
  - (a) a carbon support impregnated with titania, vanadia or a combination thereof; and
  - (b) a catalytic composition adhered to the carbon support, the catalytic composition comprising Re, a second metal selected from the group consisting of: Ir, Ni, Pd, Pt, Rh and Ru, and a third metal of Ce or La adhered to carbon support or the catalytic composition.
  
15. The aqueous phase reforming catalyst of claim 14, wherein the catalytic composition is selected from the group consisting of:  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{3.8}$ ,  $\text{Ni}_{1.0}\text{Re}_{16.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{2.0}\text{Ce}_{2.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}\text{La}_{3.0}$ , and  $\text{Re}_{2.5}\text{Pt}_{1.0}$ .
  
16. A composition of matter comprising:

- 12
- (a) a reforming catalyst comprising rhenium, a Group VIII metal, and Ce or La;
  - (b) a gaseous phase comprising hydrogen, methane, carbon dioxide and one or more of compounds selected from the group consisting of: ethane and propane; and
  - (c) a liquid phase comprising a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> oxygenated hydrocarbon.

17. The composition of claim 16, wherein the liquid phase comprises an organic phase comprising hexane, pentane and propane and an aqueous phase comprising sorbitol.

18. The composition of claims 16 or 17, wherein the liquid phase comprises an organic phase comprising propane and an aqueous phase comprising glycerol.

19. The composition of any one of claims 16-18, wherein the Group VIII metal comprises one or more materials selected from the group consisting of: Ir, Ni, Pd, Pt, Rh and Ru.

**CATALIZADORES Y MÉTODOS PARA REFORMAR COMPUESTOS OXIGENADOS****INVESTIGACIÓN O DESARROLLO FEDERALMENTE PATROCINADO**

Esta invención se realizó con el apoyo del gobierno de los Estados Unidos otorgado mediante DOC NIST ATP 5 concesión No. 70NANB3H3014 y DOE concesión No. DE-FG36-04G014258. Los Estados Unidos tienen ciertos derechos en esta invención.

**CAMPO TÉCNICO**

La presente invención se dirige a catalizadores y 10 métodos para reformar compuestos oxigenados, incluyendo compuestos derivados de biomasa, para formar productos tales como hidrógeno o alcanos mediante procesos de reformación, tales como reformación en fase acuosa. Los catalizadores y procesos descritos en la presente pueden utilizarse, por 15 ejemplo, para reformar soluciones acuosas de glicerol, alcoholes sacarosos, azúcares o polioles tales como etilenglicol y propilenglicol, así como ácidos hidrocarboxílicos.

**ANTECEDENTES**

20 Existen cantidades finitas de combustibles fósiles no renovables tales como petróleo crudo y gas natural, que se utilizan actualmente para generar energía. La biomasa (material derivado de plantas) es uno de los recursos de energía renovable más importantes. La conversión de la 25 biomasa en combustibles, químicos, materiales y energía,

reduce la dependencia de petróleo y gas natural extranjero. Actualmente, la biomasa proporciona la única alternativa renovable para combustibles líquidos para transportes. El uso de la biomasa fortalece las economías rurales, disminuye  
5 la dependencia de América al petróleo importado, reduce la contaminación del aire y el agua y reduce las emisiones de gas de invernadero.

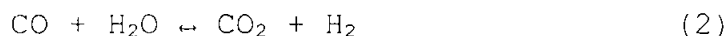
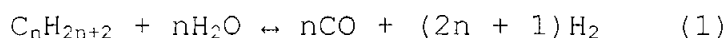
Un reto clave para promover y sustentar la vitalidad y el crecimiento del sector industrial, es  
10 desarrollar tecnologías eficientes y ambientalmente benignas para general combustibles, tales como hidrógeno, a partir de recursos renovables. La generación de energía a partir de recursos renovables tales como la biomasa, reduce la tasa neta de producción de dióxido de carbono, un importante gas  
15 de invernadero que contribuye al calentamiento global. Esto se debe a que la biomasa en sí consume el dióxido de carbono durante su ciclo de vida.

La reformación en fase acuosa (APR) es un proceso de reformación catalítica que genera gas combustible rico en  
20 hidrógeno a partir de compuestos oxigenados derivados de la biomasa (glicerol, azúcares, alcoholes sacarosos). El gas combustible resultante puede utilizarse como una fuente de combustible para la generación de electricidad mediante celdas de combustible de PEM, celdas de combustible de  
25 sólido-óxido, genset para motores de combustión interna o

genset para turbinas de gas. Los procesos APR pueden generar hidrocarburos ligeros (e.g., metano, etano, propano, butano, propano y hexano) y/o hidrógeno mediante la reacción de los compuestos oxigenados con agua líquida a bajas temperaturas (e.g., menores que 300°C). El descubrimiento clave del proceso APR es que la reformación puede efectuarse en la fase líquida. El proceso APR puede presentarse a temperaturas (e.g., de 150°C a 270°C) en las cuales la reacción de cambio de agua-gas es favorable, haciendo posible generar hidrógeno con bajas cantidades de CO en un solo reactor químico. Las ventajas del proceso APR incluyen: (i) llevar a cabo la reacción a presiones (típicamente de 15 a 50 bares) en las cuales el efluente rico en hidrógeno puede purificarse de manera efectiva; (ii) generación de gas combustible rico en hidrógeno a bajas temperaturas sin necesidad de volatilizar el agua, lo cual representa un importante ahorro de energía, (iii) operación a temperaturas en las cuales la reacción de cambio de agua-gas es favorable, haciendo posible generar gas combustible de alta calidad con bajas cantidades de CO en un solo reactor químico, (iv) operación a temperaturas que minimizan las reacciones de descomposición indeseables que se encuentran típicamente cuando los carbohidratos se calientan a temperaturas elevadas, y (v) utilización de las materias primas derivadas de la agricultura encontradas en los Estados Unidos.

El proceso APR toma ventaja de las propiedades termodinámicas de los compuestos oxigenados que contienen una estequiometría de C:O de 1:1 para generar hidrógeno a partir de estos compuestos oxigenados a temperaturas relativamente  
5 bajas en una sola etapa de reacción (ver Figura 1), en contraste con ciertos sistemas de multi-reactor utilizados para producir hidrógeno mediante la reformación por vapor de hidrocarburos. La Figura 1 se construyó a partir de los datos de termodinámica obtenidos del Chemical Properties  
10 Handbook, C.L., Yaws, McGraw Hill, 1999.

Las condiciones de reacción para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos pueden dictarse por la termodinámica para la reformación por vapor de los alcanos para formar CO y H<sub>2</sub> (reacción 1) y la reacción de cambio de  
15 agua-gas para formar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> a partir de CO (reacción 2).



La Figura 1 muestra los cambios en la energía libre Gibbs estándar ( $\Delta G^\circ/RT$  (Temp. Amb.)) asociada con la reacción  
20 1 para una serie de alcanos (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), normalizada por mol del CO producido. La reformación por vapor de alcanos es termodinámicamente favorable (i.e., los valores negativos de  $\Delta G^\circ/RT$ ) a temperaturas mayores que aproximadamente 675 K. Los hidrocarburos oxigenados que  
25 tienen una proporción de C:O de 1:1 producen CO y H<sub>2</sub> de

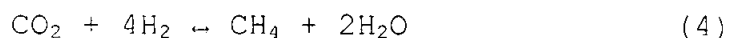
acuerdo con la reacción 3.



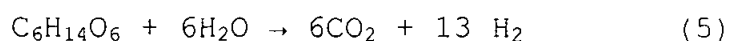
Los hidrocarburos oxigenados relevantes que tienen una proporción de C:O de 1:1 incluyen metanol (CH<sub>3</sub>OH),  
5 etilenglicol (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>), glicerol (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>), y sorbitol (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>). En la Figura 1, las líneas punteadas muestran los valores de ln(P) para las presiones de vapor contra la temperatura de CH<sub>3</sub>(OH), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>, y C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub> (presión en unidades de atmósfera). La Figura 1 muestra que  
10 la reformación por vapor de estos hidrocarburos oxigenados para producir CO y H<sub>2</sub>, puede ser termodinámicamente favorable a temperaturas significativamente menores que las requeridas para alcanos con números similares de átomos de carbono. Por consiguiente, la reformación por vapor de hidrocarburos  
15 oxigenados que tienen una proporción de C:O de 1:1, ofrecería una ruta de baja temperatura para la formación de CO y H<sub>2</sub>. La Figura 1 también muestra que el valor de ΔG°/RT para el cambio de agua-gas de CO a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, es más favorable a temperaturas menores. En consecuencia, es posible producir  
20 H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a partir de la reformación por vapor de compuestos oxigenados utilizando un proceso catalítico de una etapa, dado que la reacción de cambio de agua-gas es favorable a las mismas bajas temperaturas cuando es posible la reformación por vapor de los carbohidratos.

25 Aunque la Figura 1 muestra que la conversión de los

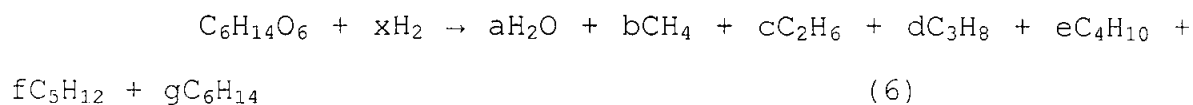
compuestos oxigenados en presencia de agua a  $H_2$  y  $CO_2$  es altamente favorable a esta baja temperatura, la subsecuente reacción de  $H_2$  y  $CO_2$  para formar alcanos ( $C_nH_{2n+2}$ ) y agua, es también altamente favorable a bajas temperaturas. Por ejemplo, la constante de equilibrio a 500 K para la conversión de  $CO_2$  y  $H_2$  en metano (reacción 4), es del orden de  $10^{10}$  por mol de  $CO_2$ .



La reacción de reformación puede optimizarse no solamente para producir hidrógeno, sino para producir hidrocarburos. Por ejemplo, la reformación completa de sorbitol produce 13 moles de hidrógeno por cada 6 moles del  $CO_2$  producido:



Sin embargo, la reacción más termodinámicamente favorable consume el hidrógeno para producir una mezcla de agua e hidrocarburos:



Con referencia a la Figura 2, las reacciones individuales para la producción de metano, etano y hexano, son todas termodinámicamente favorables (i.e.,  $\Delta G^\circ/RT < 0$ ) a través del rango total de temperatura presentado en la gráfica. Además, la producción de estos hidrocarburos es más favorable que la generación de hidrógeno a partir de la

reacción de agua con sorbitol. La termodinámica para la formación de propano, butano y pentano se ajusta suavemente dentro de la serie homóloga (entre etano y hexano), pero estos rastros se han omitido de la Figura 2 por claridad.

5 Por tanto, como se describe completamente abajo, la presente reacción puede optimizarse para producir una mezcla del producto que comprende casi exclusivamente hidrocarburos más que hidrógeno. La Figura 2 se construyó a partir de los datos de termodinámica obtenidos del Chemical Properties  
10 Handbook, C.L. Yaws, McGraw Hill, 1999.

La Patente de E.U. 6,699,457 para Cortright et al., así como la solicitud de patente de E.U. 2005/0207971 A1 con número de serie 11/124717 y presentada en Mayo 9 de 2005, que se incorporan en la presente mediante la referencia,  
15 describen un método para producir hidrógeno a partir de reactivos de hidrocarburo oxigenados, incluyendo los ejemplos que muestran la conversión de reservas que comprenden hasta 10% de glicerol, glucosa o sorbitol en hidrógeno. El método puede tener lugar en la fase de vapor o en la fase de líquido  
20 condensado. El método puede incluir las etapas de reactivar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene al menos dos átomos de carbono, en presencia de un catalizador que contiene metal. El catalizador contiene un metal seleccionado del grupo que consiste de los metales de  
25 transición del Grupo VIII, sus aleaciones, y mezclas de los

mismos. El método descrito puede operarse a temperaturas más bajas que aquellas utilizadas en la reformación convencional por vapor de alcanos.

La Patente de E.U. 6,953,873 para Cortright et al.,  
5 que se incorpora en la presente mediante la referencia, describe un método para producir hidrocarburos a partir de reactivos de hidrocarburo oxigenado, tales como glicerol, glucosa o sorbitol. El método puede tener lugar en la fase de vapor o en la fase de líquido condensado (preferentemente  
10 en la fase de líquido condensado). El método puede incluir las etapas de reactivar agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene al menos dos átomos de carbono, en presencia de un catalizador que contiene metal.. El catalizador puede contener un metal seleccionado del grupo  
15 que consiste de los metales de transición del Grupo VIIB, sus aleaciones y mezclas de los mismos. estos metales pueden sostenerse sobre soportes que exhiben acidez, o la reacción se conduce bajo condiciones de fase líquida en pHs ácidos. El método descrito permite la producción de hidrocarburos  
20 mediante la reacción de fase líquida de agua con compuestos oxigenados derivados de biomasa.

Las Patentes de E.U. Nos. 6,964,757 y 6,964,758 para Cortright et al., que se incorporan en la presente mediante la referencia, describen un método para producir  
25 hidrógeno a partir de reactivos de hidrocarburo oxigenado,

tales como metanol, glicerol, azúcares (e.g., glucosa y xilosa), o alcoholes sacarosos (e.g., sorbitol). El método puede tener lugar en la fase de líquido condensado. El método puede incluir las etapas de reactivar agua y un  
5 hidrocarburo oxigenado soluble en agua, en presencia de un catalizador que contiene metal. El catalizador contiene un metal seleccionado del grupo que consiste de los metales de transición del Grupo VIIB, sus aleaciones y mezclas de los mismos. el método descrito puede operar a temperaturas más  
10 bajas que aquellas utilizadas en la reformación convencional por vapor de alcanos.

La Patente de E.U. No. 4,223,001 para Novotny et al., describe métodos para generar hidrógeno a partir de una reserva acuosa que comprende alcohol soluble en agua, tal  
15 como metanol o etilenglicol, utilizando un catalizador que comprende un metal del Grupo VIII, tal como un catalizador que contiene rodio homogéneo (e.g.,  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) en la fase acuosa.

Cortright et al., describen la conversión de  
20 compuestos oxigenados, metanol, etilenglicol, glicerol, sorbitol y glucosa mediante la reformación en fase acuosa sobre un catalizador de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  al 3%. Las temperaturas de reacción variaron de 498 a 538 K, las presiones del sistema variaron entre 29 y 56 bar, y las concentraciones de  
25 alimentación de 1% por peso del compuesto oxigenado.

Cortright R.D.; Davda R.R.; Dumesic J.A., Nature, Vol. 419, p. 964, 2002.

Davda et al., describen los estudios de cinética de reacción de la reformación en fase acuosa de 10% por peso de soluciones de etilenglicol sobre catalizadores de metal soportados en sílice. Las temperaturas de reacción para esta investigación fueron de 483 y 498 K y la presión de reacción de 22 bar. Los resultados de este documento muestran que la actividad catalítica total de estos catalizadores disminuye en el siguiente orden: Pt-Ni>Ru>Rh-Pd>Ir. Davda, R.E.; Shabaker J.W.; Huber G.W.; Cortright R.D.; Dumesic J.A.; Appl. Cat. B: Environmental, Vol. 43, p. 13, 2003.

Shabaker et al., describen los estudios de cinética de reacción de la reformación en fase acuosa de 10% por peso de soluciones de etilenglicol sobre Pt-negro y Pt soportado sobre TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbón activado, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y ZnO. Las temperaturas de reacción fueron de 483 y 498 K, y las presiones de reacción fueron de 22.4 y 29.3 bar, respectivamente. Se observó una alta actividad para la producción de H<sub>2</sub> mediante reformación en fase acuosa sobre Pt-negro y sobre Pt soportado sobre TiO<sub>2</sub>, carbono, y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; se demuestra una moderada actividad catalítica para la producción de hidrógeno mediante Pt soportado sobre SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>; y se exhibe una menor actividad catalítica mediante Pt soportado sobre CeO<sub>2</sub>, ZnO y SiO<sub>2</sub>. El Pt soportado sobre

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y en un grado menor el ZrO<sub>2</sub>, exhiben mayor selectividad para la producción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a partir de la reformación en fase acuosa de etilenglicol. Shabaker J.W.; Huber G.W.; Davda R.R.; Cortright R.D.; Dumesic J.A.; Catalysis Letters, 5 Vol. 88, p. 1, 2003.

Davda et al., describen las condiciones de reacción deseadas para generar hidrógeno con bajas concentraciones de CO mediante la reformación en fase acuosa de etilenglicol sobre 3% por peso del catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las temperaturas 10 de reacción variaron de 498 K a 512 K, la presión del sistema entre 25.8 y 36.2 bar, y las concentraciones de alimentación de etileno entre 2 y 10% por peso. Davda R.R.; Dumesic J.A.; Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 42, p. 4068, 2003.

Huber et al., describen la reacción del sorbitol 15 para producir C1 a través de alcanos C6 sobre un catalizador a base de platino con cantidades variables de hidrógeno agregadas como co-alimentación. En este documento, el platino se cargó ya sea en alúmina o sílice-alúmina. Este documento trata el mecanismo para este proceso a través de 20 una vía bi-funcional que implica una reacción de deshidratación catalizada con ácido seguida por una reacción de hidrogenación catalizada con metal. Las temperaturas de reacción fueron de entre 498 y 538 K, las presiones de entre 25.8 y 60.7 bar, y las concentraciones de alimentación de 5% 25 por peso de sorbitol. Huber G.W.; Cortright R.S.; Dumesic

J.A., Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 43, p. 1549, 2004.

Davda et al., revisaron la reformación en fase acuosa de compuestos oxigenados. Se tratan los efectos de los soportes, metales soportados, condiciones de reacción, y  
5 configuraciones del reactor. Las concentraciones de los compuestos oxigenados fueron menores que 10% en este documento. Davda R.R.; Shabaker J.W.; Huber G.W.; Cortright R.D.; Dumesic J.A.; Appl. Cat. B: Environmental, Vol. 56, p. 171, 2005.

10 Huber et al., describen la efectividad del catalizador a base de níquel modificado con estaño para la reformación en fase acuosa de compuestos oxigenados tales como etilenglicol, glicerol y sorbitol a 498 K y 538 K. las concentraciones de los estudios de compuestos oxigenados en  
15 esta investigación fueron menores que 5% por peso. Huber, G.W.; Shabaker J.W.; Dumesic J.A.; Science, Vol. 300, p. 2075, 2003.

Las patentes y literatura previas describen los métodos para la reformación en fase acuosa de compuestos  
20 oxigenados solubles en agua en concentraciones de 10% por peso o menores. Los balances de energía en el sistema APR indican que pueden presentarse significativas pérdidas de energía debido a la vaporización del agua en el sistema de reactor para mantener la presión parcial del agua en las  
25 burbujas de gas de hidrógeno formadas en el reactor.

Por tanto, existe la necesidad de sistemas de catalizador y procesos que tengan mayores niveles de actividad para soportar la alta conversión de altas concentraciones de reservas de hidrocarburo oxigenado en un sistema de reformación acuosa.

#### SUMARIO

En una primera modalidad, se proporcionan catalizadores de reformación. Los catalizadores de reformación comprenden preferentemente una mezcla de metales de transición del Grupo VIIB y del Grupo VIII y mezclas de los mismos. preferentemente el catalizador de reformación comprende Re y al menos un metal de transición seleccionado del grupo que consiste de: Ir, Ni, Pd, Pt, Rh y Ru. Opcionalmente, el catalizador comprende además Ce o La. Ejemplos de catalizadores bimetálicos adecuados incluyen: IrRe, NiRe, PdRe, PtRe, Rh<sub>3</sub>Re, RhRe y RuRe. El Pt<sub>1.0</sub>Re<sub>2.5</sub> es un ejemplo de un catalizador particularmente preferido.

El catalizador de reformación puede adherirse a un soporte estable acuoso. Por ejemplo, el catalizador puede adherirse a un soporte que comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste de: carbono, circonio, titanio o cerio. Preferentemente, el catalizador se adhiere a un soporte de carbono. Los soportes de carbono pueden modificarse con otros materiales tales como titanio, vanadio, tungsteno o renio. En un aspecto particular, el catalizador

puede adherirse a un soporte tal que la combinación del catalizador y el soporte comprenda 0.25%-10% por peso del metal del Grupo VIII en el catalizador, y el catalizador comprende Re y el metal del Grupo VIII. La proporción atómica de Re al metal del Grupo VIII se encuentra preferentemente entre 0.25 y 10. Un catalizador preferido comprende  $Pt_{1.0}Re_{2.5}$  adherido a un soporte de carbono.

En una segunda modalidad, se proporcionan métodos para reformar un hidrocarburo oxigenado a partir de una solución de materias primas de hidrocarburo oxigenado, que comprenden la etapa de poner en contacto la solución de materias primas con un catalizador de reformación. El hidrocarburo oxigenado es preferentemente un hidrocarburo soluble en agua, que incluye compuestos de poliol, con cualquier número adecuado de átomos de carbono, tal como los hidrocarburos oxigenados solubles en agua con de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 carbonos. Ejemplos de hidrocarburos oxigenados preferidos incluyen etilenglicol, glicerol, y sorbitol. Los métodos para reformar un hidrocarburo oxigenado incluyen métodos para producir hidrógeno, así como métodos para producir mezclas de hidrógeno y alcanos, a partir de uno o más hidrocarburos oxigenados en una reserva. La solución de materias primas puede ser una solución acuosa con al menos 20 por ciento de la solución de materias primas total de un hidrocarburo

oxigenado que tiene al menos un oxígeno. Por ejemplo, la solución de materias primas puede comprender al menos aproximadamente 20%, 30%, 40% o 50% del hidrocarburo oxigenado.

5           La solución de materias primas puede ponerse en contacto con el catalizador de reformación bajo condiciones de temperatura de reacción y de presión de reacción efectivas para producir gas de nitrógeno, como se describe en la presente. La temperatura de reacción y la presión se  
10   seleccionan preferentemente para mantener la reserva en la fase líquida. Por ejemplo, la temperatura de reacción puede encontrarse entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 300°C y la presión de reacción puede encontrarse entre aproximadamente 10 bares (145 psi) y aproximadamente 90 bar  
15   (1300 psi). Más preferentemente, la temperatura de reacción puede encontrarse entre aproximadamente 120°C y aproximadamente 300°C, incluso más preferentemente entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 300°C, y la presión de reacción puede encontrarse entre aproximadamente 10 bares  
20   (145 psi) y aproximadamente 50 bares (725 psi). Pueden agregarse opcionalmente modificadores de fase líquida tales como sales solubles en agua de metales álcali o de tierra alcalina, a la reserva en un rango de entre 0.1 y 10% por peso de la solución acuosa para optimizar los productos de  
25   reacción. Por ejemplo, la adición de compuestos para mejorar

el pH de la reserva puede incrementar la cantidad de la producción de hidrógeno en los productos de reacción.

Los métodos para reformar hidrocarburos oxigenados pueden producir una variedad de productos de reacción útiles, tales como hidrógeno, dióxido de carbono y/o hidrocarburos ligeros (e.g., metano, etano, propano, butano y pentano) a partir de una reserva que comprende sorbitol o glicerol. En un aspecto, se proporcionan métodos de producción de alcanos que incluyen poner en contacto la solución de materias primas con un catalizador de reformación. La reserva puede incluir una solución acuosa que tiene aproximadamente 10-60% de uno o más hidrocarburos oxigenados C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferentemente glicerol, etilenglicol y/o sorbitol. La reserva puede ponerse en contacto con un catalizador que comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste de platino, rodio y renio. En un aspecto, se proporcionan métodos de producción de hidrógeno que incluyen poner en contacto la solución de materias primas con un catalizador de reformación adecuado, como se describe en la presente.

En una tercera modalidad, se proporcionan métodos para producir un catalizador de reformación. En un aspecto, un método para preparar un catalizador puede incluir la etapas de oxidar un soporte de carbono calentando un soporte de carbono a una temperatura de aproximadamente 450°C, introducir aire para formar un soporte de carbón activado, y

poner en contacto un soporte de carbono con un catalizador. Por ejemplo, el carbón activado puede calentarse hasta la temperatura deseada en un vapor de gas inerte, tal como nitrógeno, y después ponerse en contacto con un vapor de aire a una tasa de flujo adecuada, agregado al nitrógeno. El carbono puede tratarse durante un período adecuado y después dejarse enfriar bajo nitrógeno fluido. El método para preparar un catalizador comprende además la etapa de incorporar un óxido de metal en el soporte de carbón activado mediante un humedecimiento incipiente del soporte de carbón activado con una solución que comprende un alcóxido de metal que comprende el óxido de metal. Preferentemente, el óxido de metal se incorpora sin suspender el soporte de carbono en solvente. Por ejemplo, las superficies de carbono funcionalizadas pueden modificarse mediante impregnación de los óxidos de metal previo a la impregnación de los precursores del catalizador. Pueden agregarse soluciones orgánicas de los óxidos de metal adecuados, tales como n-butóxido de titanio o triisopropóxido de óxido de vanadio en isopropanol anhidro, mediante humedecimiento incipiente para la oxidación al aire del carbono funcionalizado y el carbono húmedo puede secarse subsecuentemente.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una gráfica que representa la termodinámica para la conversión de hidrocarburos e

hidrocarburos oxigenados en monóxido de carbono e hidrógeno ( $H_2$ );

La Figura 2 es una gráfica que representa la termodinámica para la conversión de sorbitol en hidrógeno, dióxido de carbono, agua y diversos hidrocarburos;

La Figura 3 es una gráfica que representa el efecto de la composición de alimentación en la eficiencia térmica a 100% de conversión en un sistema de reformación en fase acuosa;

La Figura 4 es un diagrama esquemático de un sistema de reactor que puede utilizarse para evaluar la actividad de reformación en fase acuosa de los catalizadores de acuerdo con una modalidad de la presente invención; y

La Figura 5 es una gráfica que representa la conversión del glicerol en productos en fase gaseosa utilizando la reformación en fase acuosa de acuerdo con una de las modalidades de la presente invención.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

Se describen en la presente varios métodos para reformar altas concentraciones de hidrocarburos oxigenados con agua a bajas temperaturas y en la fase líquida. A menos que se indique de otra manera, se definen los siguientes términos en la presente, como se indica a continuación.

El término "reformación" debe denotar genéricamente la reacción total de un hidrocarburo oxigenado y agua para

producir una mezcla de producto que comprende hidrocarburos y/o hidrógeno y CO<sub>2</sub>, sin importar si la reacción tiene lugar en la fase gaseosa o en la fase de líquido condensado. Cuando la distinción es importante, debe anotarse así.

5 El término metal de transición del "Grupo VIII" se refiere a un elemento seleccionado del grupo que consiste de: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Hs, Mt y Ds, en un estado de oxidación.

El término metal de transición del "Grupo VIIB" se  
10 refiere a un elemento seleccionado del grupo que consiste de: Mn, Tc, Re y Bh, en un estado de oxidación.

Cuando la reformación de los hidrocarburos oxigenados se lleva a cabo en la fase líquida, la presente invención hace posible la producción de hidrocarburos a  
15 partir de soluciones acuosas de hidrocarburos oxigenados que tienen volatilidad limitada, tales como azúcares (glucosa y xilosa) y polioles de un peso molecular más pesado tales como xilitol y sorbitol.

#### Abreviaturas y Definiciones:

20 "GC" = cromatógrafo de gas o cromatografía de gas.

"GHSV" = velocidad espacial del gas por hora.

"psig" = libras por pulgada cuadrada en relación a la presión atmosférica (i.e., presión calibrada).

25 "Velocidad espacial" = la masa/volumen del

reactivo por unidad del catalizador por unidad de tiempo.

"TOF" = frecuencia de recambio.

"WHSV" = velocidad espacial en peso por hora =  
masa del compuesto oxigenado por masa del catalizador por  
5 hora.

"WGS" = cambio de agua-gas.

#### Hidrocarburos Oxigenados

Los hidrocarburos oxigenados para los procesos de  
reformación descritos en la presente son preferentemente  
10 solubles en agua. Deseablemente, el hidrocarburo oxigenado  
tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente de 1  
a 6 átomos de carbono. Para las concentraciones de materias  
primas de aproximadamente 30%, se prefieren particularmente  
hidrocarburos oxigenados con de 1 a 6 átomos de carbono. Los  
15 hidrocarburos oxigenados preferidos comprenden al menos 1  
átomo de oxígeno en el hidrocarburo oxigenado y proporciones  
de oxígeno a carbono que varían de 0.50:1.00 a 1.50:1.00,  
incluyendo proporciones de 0.25:1.00, 0.33:1.00, 0.66:1.00,  
0.75:1.00, 1.00:1.00, 1.25:1.00, 1.5:1.00, así como las  
20 proporciones entre las mismas. Preferentemente, los  
hidrocarburos oxigenados tienen una proporción de oxígeno a  
carbono de 1:1. El hidrocarburo oxigenado también puede ser  
un poliol. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos  
oxigenados solubles en agua preferidos, pueden seleccionarse  
25 del grupo que consiste de: metanol, etanol, etanodiol,

etanodiona, ácido acético, propanol, propanodiol, ácido propiónico, glicerol, gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido láctico, ácido pirúvico, ácido malónico, butanodiol, ácido butanoico, aldotetrosas, ácido tautárico, aldopentosas, 5 aldohexosas, cetotetrosas, cetopentosas, cetohehexosas y alditoles. De entre los hidrocarburos oxigenados de 6 carbonos, las aldohexosas y los alditioles correspondientes son particularmente preferidos, siendo de mayor preferencia glucosa y sorbitol. Xilosa, arabinosa, arabinol y xilitol 10 son compuestos oxigenados particularmente preferidos que tienen 5 átomos de carbono. Sucrosa es un hidrocarburo oxigenado preferido que tiene más de 6 átomos de carbono.

La reformación en fase de vapor requiere que los reactivos de hidrocarburo oxigenado tengan una presión de 15 vapor suficientemente alta a la temperatura de reacción de manera que los reactivos se encuentran en la fase de vapor. En particular, los compuestos de hidrocarburo oxigenado preferidos para su uso en el método en fase de vapor de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metanol, 20 etanol, etanodiol, glicerol y gliceraldehído. Cuando la reacción va a tener lugar en la fase líquida, los azúcares tales como sucrosa, glucosa, xilosa y los polioles tales como xilitol y sorbitol, son los hidrocarburos oxigenados más preferidos.

25 En los métodos de la presente invención, el

compuesto de hidrocarburo oxigenado se combina preferentemente con agua para crear una solución acuosa. La proporción de agua a carbono en la solución es preferentemente de aproximadamente 0.5:1 a aproximadamente 7:1, incluyendo las proporciones entre estas tales como 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 y cualquier proporción entre estos valores. Este rango se proporciona como un ejemplo de un rango preferido no limitante. Las proporciones de agua a carbono fuera de este rango también se encuentran incluidas dentro del alcance de esta invención. La solución de materias primas puede ser una solución acuosa con al menos 20 por ciento por peso del total de la solución de materias primas de un hidrocarburo oxigenado que tiene al menos un oxígeno. Por ejemplo, la solución de materias primas puede comprender al menos aproximadamente 20%, 30%, 40%, 50% o 60% de uno o más hidrocarburos oxigenados. A menos que se especifique de otra manera, las referencias a un porcentaje del hidrocarburo oxigenado en la reserva, se refieren a la cantidad total de especies de hidrocarburo oxigenado en la solución de reserva, que puede incluir las mezclas de múltiples especies de hidrocarburos oxigenados.

Preferentemente el balance de la solución de materias primas es agua. En algunas modalidades, la solución de materias primas consiste esencialmente de agua, uno o más hidrocarburos oxigenados y, opcionalmente, uno o más e los

modificadores de la reserva descritos en la presente, tales como sales o ácidos álcali o de tierra alcalina. La solución de materias primas puede contener preferentemente cantidades calculables de hidrógeno, preferentemente menores que 5 aproximadamente 1 bar de presión parcial. En modalidades preferidas, no se agrega hidrógeno a la reserva.

Un proceso de reformación acuosa puede operarse en concentraciones de alimentación en este rango utilizando diferentes catalizadores. Por ejemplo, Shabaker et al., 10 describen la reformación en fase acuosa de soluciones de 5 y 63% por peso de etilenglicol de un catalizador de NiSn. Shabaker J.W.; Simonetti D.A.; Cortright R.D.; Dumesic J.A.; J. Catal., Vol. 231, p. 67, 2005. Como lo muestra la Figura 3, la eficiencia térmica del sistema puede mejorarse operando 15 el sistema con concentraciones más altas de reserva. La Figura 3 muestra que a medida que se incrementa la concentración de alimentación de 10% por peso a 60% por peso, la eficiencia calculada del sistema se incrementa de menos del 10% a más del 80% a una conversión del 100% del 20 etilenglicol. La Figura 3 se construyó utilizando los datos de termodinámica y de presión de vapor, tomados del Chemical Properties Handbook, C.L., Yaws, McGraw Hill, 1999.

#### Catalizadores

Los sistemas de catalizador metálico preferidos 25 para su uso en la presente invención, comprenden uno o más

metales del Grupo VIII combinados con uno o más de los metales del Grupo VIIB. Los metales del Grupo VIIB preferidos serían renio o manganeso. Los metales del Grupo VIII preferidos serían platino, rodio, rutenio, paladio, níquel o combinaciones de los mismos. Las cargas preferidas de los metales del Grupo VIII se encontrarían en el rango de 0.25% por peso a 25% por peso en el carbono, incluyendo los porcentajes por peso de 0.10% e incrementos de 0.05% entre estos valores, tales como 1.00%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% y 20.00%. la proporción atómica preferida de los metales del Grupo VIIB a los del Grupo VIII se encuentra en el rango de 0.25 a 1 hasta de 10 a 1, incluyendo las proporciones entre las mismas tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, y de 7.50 a 1.

La composición de catalizador preferida se logra además mediante la adición de óxidos del Grupo IIIB y los óxidos de tierra enrarecida asociados. En este caso, los componentes preferidos serían los óxidos ya sea de lantano o cerio. La proporción atómica preferida de los compuestos del Grupo IIIB a los metales del Grupo VIII se encuentra en el rango de 0.25 a 1 hasta de 10 a 1, incluyendo las proporciones entre las mismas tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00 y de 7.50 a 1.

A menos que se especifique de otra manera, la cita de una composición de catalizador como "X:Y" en la presente,

en donde X y Y son metales, se refiere a un grupo de composiciones de catalizador que comprende al menos los metales X y Y en cualquier combinación estequiométrica adecuada y, opcionalmente, incluyendo otros materiales. De manera similar, la cita de una composición de catalizador como " $X_{1.0}Y_{1.0}$ " se refiere en la presente a una composición que comprende al menos los metales X y Y en una proporción molar estequiométrica de 1:1. Por consiguiente, las composiciones catalíticas particularmente preferidas son composiciones de metal bimetalico descritas por la fórmula X:Y, en donde X es un metal del Grupo VIII y Y es un metal del Grupo VIIB. Por ejemplo, los catalizadores designados "Re:Pt" incluyen los catalizadores bimetalicos  $Re_{1.0}Pt_{1.0}$  y  $Re_{2.5}Pt_{1.0}$ . Además, la cita de un catalizador bimetalico X:Y puede incluir materiales adicionales además de X y Y, tales como La o Ce. Por ejemplo, los catalizadores designados "Re:Rh" en la presente incluyen catalizadores tales como  $Re_{1.0}Rh_{1.0}$ ,  $Re_{1.0}Rh_{3.8}$ ,  $Re_{1.0}Rh_{2.0}Ce_{2.0}$ ,  $Re_{1.0}Rh_{1.0}Ce_{1.0}$  y  $Re_{1.0}Rh_{1.0}La_{3.0}$ .

En algunas modalidades, los catalizadores pueden proporcionarse con un soporte adecuado. Los sistemas de catalizador pueden soportarse sobre una forma de soporte que es estable en las condiciones de reacción seleccionadas. Puede utilizarse cualquier soporte adecuado, pero los soportes son preferentemente suficientemente estables en una solución de reserva, tal como una solución de materias primas

acuosa, para funcionar en un nivel deseado. Un soporte de catalizador particularmente preferido es carbono. Se prefiere que tales soportes de carbono tengan áreas de superficie relativamente altas (mayores que 100 metros cuadrados por gramo). Tales carbonos incluyen carbón activado (granulado, en polvo o en píldoras), telas, felpas o fibras de carbón activado, nanotubos o nanoastas, fullereno de carbono, panales de carbono de alta área de superficie, espumas de carbono (espumas de carbono reticuladas), y bloques de carbono. El carbono puede producirse mediante activación química o por vapor de turba, madera, lignita, carbón, cáscaras de coco, semillas de oliva y carbono a base de aceite. Un soporte preferido es el carbón activado granulado producido de coco. Otros soportes de catalizador útiles para la práctica de la invención incluyen, pero no se limitan a: sílice, sílice-alúmina y alúmina. Preferentemente, el sistema de catalizador es platino sobre sílice o sílice-alúmina, encontrándose el platino aliado o mezclado adicionalmente con níquel o rutenio. El soporte también puede tratarse, mediante modificación de superficie, para modificar los residuos tales como hidrógeno e hidroxilo. Los grupos de superficie de hidrógeno e hidroxilo pueden ocasionar variaciones locales en el pH que afectarían la eficiencia catalítica. El soporte puede modificarse, por ejemplo, tratándolo con un modificador seleccionado del grupo

que consiste de sulfatos, fosfatos, tungstenatos y silanos.

Se prefiere que el carbono seleccionado se pre-  
trate ya sea con vapor, oxígeno (del aire), ácidos  
inorgánicos, o peróxido de hidrógeno para proporcionar más  
5 sitios de oxígeno de superficie. El pre-tratamiento  
preferido sería el uso ya sea de oxígeno (del aire) o  
peróxido de hidrógeno.

El carbono pre-tratado puede modificarse mediante  
la adición de los óxidos del Grupo IVB y del Grupo VB. Se  
10 prefiere utilizar óxidos de titanio, vanadio, circonio y  
mezclas de los mismos.

Los sistemas de catalizador de la presente  
invención pueden prepararse mediante métodos convencionales  
conocidos para los técnicos. Estos métodos incluyen técnicas  
15 de impregnación por evaporación, técnicas de humedecimiento  
incipiente, deposición química de vapor, lavado-  
recubrimiento, técnicas de desintegración por magnetron, y lo  
similar. El método seleccionado para fabricar el catalizador  
no es particularmente crítico para la función de la  
20 invención, con la salvedad de que diferentes catalizadores  
producirán diferentes resultados, dependiendo de  
consideraciones tales como el área de superficie total, la  
porosidad y lo similar.

#### Métodos de Reformación

25 El método de reformación en fase líquida de la

presente invención debe llevarse a cabo generalmente a una temperatura a la cual sea favorable la termodinámica de la reacción propuesta. La presión seleccionada para las reacciones varía con la temperatura. Para las reacciones en  
5 fase de líquido condensado, la presión dentro del reactor debe ser suficiente para mantener los reactivos en la fase de líquido condensado en la entrada del reactor.

El método de reformación en fase de vapor de la presente invención debe llevarse a cabo a una temperatura en  
10 la cual la presión del vapor del compuesto de hidrocarburo oxigenado es de al menos aproximadamente 0.1 atmósferas (y preferentemente mucho más alta), y la termodinámica de la reacción es favorable. Esta temperatura variará dependiendo del compuesto de hidrocarburo oxigenado específico utilizado,  
15 pero se encuentra generalmente en el rango de desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 450°C para las reacciones que tienen lugar en la fase de vapor, y más preferentemente, de aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 300°C para las reacciones en fase de vapor.  
20 Para las reacciones que tienen lugar en la fase de líquido condensado, la temperatura de reacción preferida no debe exceder aproximadamente 300°C.

El método en fase de líquido condensado de la presente invención también puede llevarse a cabo,  
25 opcionalmente, utilizando un modificador que incrementa la

actividad y/o la estabilidad del sistema de catalizador. Se prefiere que el agua y el hidrocarburo oxigenado se reactiven a un pH adecuado de desde aproximadamente 1.0 hasta aproximadamente 10.0, incluyendo valores de pH en incrementos de 0.1 y de 0.05 entre ellos. Generalmente, el modificador se agrega a la solución de materias primas en una cantidad que varía de aproximadamente 0.1% hasta aproximadamente 10% por peso comparada con el peso total del sistema de catalizador utilizado, aunque se incluyen dentro de la presente invención cantidades fuera de este rango.

Opcionalmente, pueden agregarse sales de álcali o de tierra alcalina a la solución de materias primas para optimizar la proporción de hidrógeno en los productos de reacción. Ejemplos de sales solubles en agua adecuadas incluyen una o más seleccionadas del grupo que consiste de sal de hidróxido de metal álcali o de tierra alcalina, carbonato, nitrato o cloruro. Por ejemplo, la adición de sales álcali (básicas) para proporcionar un pH de aproximadamente un pH de 4 hasta un pH de 10, puede mejorar la selectividad del hidrógeno de las reacciones de reformación.

Se proporcionan métodos de producción de alqueno que incluyen poner en contacto la solución de materias primas con un catalizador de reformación. La reserva puede incluir una solución acuosa que tiene aproximadamente 10.60%,

preferentemente 20% o 30% o más, de uno o más hidrocarburos oxigenados  $C_1-C_6$ , preferentemente glicerol, etilenglicol, y/o sorbitol. La reserva puede ponerse en contacto con un catalizador que comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste de platino, rodio y renio. Como se describe en los ejemplos, los catalizadores adecuados para su uso en los métodos para producir alcanos incluyen catalizadores de PtRe y RhRe con cantidades variables de cada metal. Los métodos preferidos para la producción de alcanos proporcionan productos que contienen aproximadamente 3-50%, 5-25% o 10-20% de alcanos en el vapor del producto. Preferentemente, los alcanos producidos tienen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o más carbonos y pueden ser hidrocarburos rectos o ramificados.

Opcionalmente, pueden agregarse compuestos acídicos a una reserva o sistema de reactor para proporcionar una selectividad mejorada del alqueno de las reacciones de reformación. Se prefiere que el ácido soluble en agua se seleccione del grupo que consiste de sales de nitrato, fosfato, sulfato y cloruro y mezclas de las mismas. Si se utiliza un modificador acídico opcional, se prefiere que se encuentre presente en una cantidad suficiente para disminuir el pH de la corriente de alimentación acuosa a un valor de entre aproximadamente un pH de 1 y aproximadamente un pH de 4. La disminución del pH de una corriente de alimentación,

de esta manera, puede incrementar la proporción de alcanos en los productos de reacción.

Se describen, a continuación, métodos para generar tanto hidrógeno como alcanos mediante reformación en fase acuosa de los hidrocarburos oxigenados que contienen al menos un carbono y un oxígeno. Estos métodos utilizan una combinación de los metales del Grupo VIIB y del Grupo VIII soportados sobre carbón activado generado de coco, el carbono puede funcionalizarse ya sea mediante tratamiento en ácido, tratamiento con peróxido de hidrógeno o tratamiento con oxígeno, el soporte de carbono puede funcionalizarse además mediante la adición de óxidos ya sea de titanio, vanadio, tungsteno, molibdeno. El desempeño se mejora adicionalmente mediante la adición de óxidos del Grupo IIIB y la tierra enrarecida asociada. El proceso es térmicamente eficiente si el proceso opera a una concentración de alimentación mayor que 20% por peso del compuesto oxigenado, preferentemente mayor que 30% por peso, más preferentemente mayor que 40% por peso o 50% por peso.

En un aspecto, se proporcionan las composiciones de material preferidas. Las composiciones pueden aislarse antes, durante o después de llevar a cabo uno o más de los métodos o procesos descritos en la presente y pueden aislarse dentro de una porción de un sistema de reactor. Una composición preferida comprende en una o más fases: una

composición de catalizador de APR, sorbitol, hidrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos tales como metano, etano, propano, butano, pentano y hexano. Otra composición preferida comprende, en una o más fases: una composición de catalizador de APR, glicerol, hidrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos ligeros tales como metano, etano, propano, butano y pentano. La composición de catalizador en ambas composiciones incluye preferentemente uno o más metales seleccionados del grupo que consiste de: platino, renio y rodio. En particular, una composición comprende una fase sólida que incluye un catalizador que comprende platino, renio y/o rodio, una fase acuosa que incluye sorbitol, una fase gaseosa que incluye hidrógeno, dióxido de carbono y metano, y fases orgánicas o gaseosas que incluyen etano, propano, butano, pentano y hexano. Otra composición comprende una fase sólida que incluye un catalizador que comprende platino, renio y/o rodio, una fase acuosa que incluye glicerol, una fase gaseosa que incluye hidrógeno, dióxido de carbono y metano y fases orgánicas o gaseosas que incluyen etano y propano.

#### Ejemplos

Los siguientes ejemplos deben considerarse ilustrativos de los diversos aspectos de la invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención, el cual se define mediante las reivindicaciones

anexas.

Ejemplo 1 (Método 1)

Se prepararon sistemas de catalizador monometálico soportados sobre carbonos activados, impregnando el carbono con soluciones de precursores metálicos utilizando técnicas de humedecimiento incipiente. (1) Los carbonos activados que se impregnaron se secaron bajo vacío a  $-100^{\circ}\text{C}$  durante la noche y se almacenaron en contenedores sellados hasta utilizarse. (2) Una solución conteniendo el(los) precursor(es) metálico(s), en un volumen igual al volumen de humedecimiento incipiente para impregnar el carbono, se aplicó por goteo, mientras se agitó, al carbón activado. (3) El carbono humedecido se secó bajo vacío como en la etapa 1. (4) Si se requirieron aplicaciones adicionales para lograr la carga de metal deseada, se repitieron las etapas 2 y 3 hasta haber aplicado suficiente precursor de metal.

Ejemplo 2 (5% por peso de Pt sobre C)

Se preparó un catalizador de platino al 5% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 22.49g, conteniendo 3.34 g de hexahidrato de hexacloroplatinato dihidrógeno (IV) a 22.49 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a  $100^{\circ}\text{C}$  bajo vacío.

Ejemplo 3 (5% de Ru sobre C)

Se preparó un catalizador de rutenio al 5% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 38 ml, conteniendo 0.98 g de nitrosilnitrato de rutenio (III) (Alfa Aesar, 1.5% Ru) a 47.52 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío. Se llevaron a cabo tres aplicaciones adicionales utilizando 39 ml de esta solución, después una última aplicación utilizando 14 ml de esta solución diluida a 38 ml. La mezcla de carbono se secó a 100°C bajo vacío entre cada aplicación.

Ejemplo 4 (5% por peso de Rh sobre C)

Se preparó un catalizador de rodio al 5% por peso soportado sobre carbón activado de acuerdo con el método general del Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 38 ml, conteniendo 18.54 g de solución de nitrato de rodio (Alfa Aesar, 13.84% de Rh) a 47.51 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 5 (5% por peso de Re sobre C)

Se preparó un catalizador de renio al 5% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 7.5 ml, conteniendo 0.882 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41% de  $\text{HReO}_4$ ) a 9.502 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C

bajo vacío.

Ejemplo 6 (5% por peso de Pd sobre C)

Se preparó un catalizador de paladio al 5% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del  
5 Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 5.916 g de nitrato de paladio (II) (Alfa Aesar, 8.5% Pd) a 9.501 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

10 Ejemplo 7 (5% por peso de Ir sobre C)

Se preparó un catalizador de iridio al 5% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del  
Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 62 ml, conteniendo 5.03 g de hidrato de hexacloroiridato dihidrógeno (IV) (Strem,  
15 47.64% de Ir) a 44.87 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 8 (15% por peso de Ni sobre C)

Se preparó un catalizador de níquel al 15% por peso  
20 sobre carbón activado de acuerdo con el método general del Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, 7.3. ml, conteniendo 7.807 g de hexahidrato de nitrato de níquel (II) (Alfa Aesar, 19.4% Ni) a 8.587 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 12-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C  
25 bajo vacío.

### Ejemplo 9

Se evaluaron los catalizadores por su actividad de APR utilizando los sistemas de prueba ilustrados en la Figura 4.

- 5 Los catalizadores se cargaron en un reactor de tubo de acero inoxidable 1, que se encuentra instalado en un calentador de bloque de aluminio 2 para mantener las condiciones isotérmicas. La temperatura de reacción se controla mediante el sub-sistema de control de temperatura.
- 10 Los componentes críticos del sub-sistema de control de temperatura (no mostrado en la Figura 4) son un termopar insertado dentro del reactor de tubo, calentadores de resistencia instalados sobre el bloque de aluminio y un controlador de PID.
- 15 Las soluciones de sustrato (i.e., soluciones de reserva) se alimentan continuamente en el reactor utilizando una bomba de HPLC 3. El material que sale del reactor se enfría a medida que pasa a través del termopermutador 4 antes de entrar al separador de fase 5.
- 20 Los gases salen del separador de fase mediante un colector de gas 6 que se mantiene a una presión constante por medio del sub-sistema de control de presión. Los componentes críticos del sub-sistema de control de presión son el sensor de presión 7, la válvula de control de presión 8 y el
- 25 controlador de PID 9. La cantidad de gas liberada por la

válvula de control de presión 8, se mide mediante un medidor de flujo de masa 10. La composición de este gas se monitorea mediante cromatografía de gas.

El nivel del líquido en el separador de fase 5 se mantiene a un nivel constante mediante el sub-sistema de control de nivel. Los componentes del sub-sistema de control de nivel incluyen el sensor de nivel 11 en el separador de fase, una válvula de control de nivel 12 y un controlador de PID 13. La solución acuosa drenada del separador de fase durante un experimento de evaluación del catalizador, se recolecta, y la cantidad recolectada se mide gravimétricamente. El análisis de esta solución puede incluir, el pH, la concentración total de carbono orgánico, GC para determinar las concentraciones del sustrato no reactivado y de los intermediarios específicos y productos secundarios.

Ejemplo 10

Se probaron los sistemas de catalizador monometálico descritos en los Ejemplos 1 a 8, en el aparato descrito en el Ejemplo 9. Los catalizadores se trataron bajo hidrógeno fluido a 250°C antes de introducir el líquido de alimentación conteniendo 10% de etilenglicol al catalizador a 230°C. La Tabla 1 siguiente describe los resultados de la reformación de la solución de etilenglicol sobre el catalizador a 430 psig. La Tabla 1 muestra que, de los

materiales catalíticos monometálicos soportados sobre carbono del Grupo VIII, el platino y el rutenio muestran una actividad apreciable. El renio soportado sobre carbono también muestra algo de actividad de reformación.

5    Tabla 1.    Actividad de los Catalizadores Monometálicos para la APR de 10% de Etilenglicol

| Catalizador | Ejemplo | APR<br>T(°C) | P<br>(PSIG) | WHSV<br>(hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión<br>a gas (%) | Composición de gas    |                |                 |
|-------------|---------|--------------|-------------|------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------|-----------------|
|             |         |              |             |                                          |                         | H <sub>2</sub><br>(%) | Alcanos<br>(%) | CO <sub>2</sub> |
| 5% Pt       | 2       | 230          | 430         | 0.80                                     | 13%                     | 84%                   | 1%             | 15%             |
| 5% Ru       | 3       | 230          | 430         | 0.77                                     | 27%                     | 9%                    | 39%            | 52%             |
| 5% Rh       | 4       | 230          | 430         | 0.71                                     | 0%                      | NA                    | NA             | NA              |
| 5% Re       | 5       | 230          | 430         | 0.84                                     | 4%                      | 67%                   | 4%             | 29%             |
| 5% Pd       | 6       | 230          | 430         | 0.78                                     | 0%                      | NA                    | NA             | NA              |
| 5% Ir       | 7       | 230          | 430         | 2.38                                     | 0%                      | NA                    | NA             | NA              |
| 15% Ni      | 8       | 230          | 430         | 0.58                                     | 0%                      | NA                    | NA             | NA              |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

Ejemplo 11 (catalizador bimetálico de ReIr, 5% por peso de Ir, proporción molar 1:1 de Re:Ir)

20                Se diluyó una solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41% de HReO<sub>4</sub>), 0.87 g, a 7.6 ml con agua DI y se agregó mediante humedecimiento incipiente a 10.00 g de 5% por peso de Ir sobre el catalizador de carbono del Ejemplo 7. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

25    Ejemplo 12 (catalizador bimetálico de ReNi, 5% por peso de

Ni, proporción molar 1:16 de Re:Ni)

Se disolvieron hexahidrato de nitrato de níquel (II) (Alfa Aesar, 19.4% de Ni), 2.577 g, y solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.4% de  $\text{HReO}_4$ ), 0.163 g, en 5 suficiente agua DI para producir una solución de 7.6 ml. Esta solución se agregó mediante humedecimiento incipiente a 9.409 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 13 (catalizador bimetálico de RePd, 5% por peso de 10 Pd, proporción molar 1:1 de Re:Pd)

Una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 4.577 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.4% de  $\text{HReO}_4$ ) y 5.906 g de nitrato de paladio (II) (Alfa Aesar, 8.5% de Pd), se agregó a 9.503 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, 15 tamizado a 18-40 mallas) mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 14 (catalizador bimetálico de RePt, 5% por peso de Pt, proporción molar 1:1 de Re:Pt)

Se preparó un catalizador de platino al 5% por peso 20 sobre carbón activado de acuerdo con el método general del Ejemplo 1. Se agregó una solución acuosa, aproximadamente 26 ml, conteniendo 4.261 g de hexahidrato de hexacloroplatinato dihidrógeno (IV) (Alfa Aesar, 39.85% de Pt) a 32.34 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La 25 mezcla se secó a 100°C bajo vacío. Se agregó una aplicación

adicional de la solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 0.87 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41% de  $\text{HReO}_4$ ) a 10.03 g de la mezcla seca de platino/carbono. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

5 Ejemplo 15 (catalizador bimetálico de ReRh, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:3.8 de Re:Rh)

Se agregó una solución acuosa, aproximadamente 7.6 ml, conteniendo 3.55 g de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar, 13.93% de Rh) a 9.51 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, 10 tamizado a 18-40 mallas) mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío. Se llevó a cabo una aplicación adicional de la solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 0.42 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41% de  $\text{HReO}_4$ ). La mezcla se secó a 100°C bajo 15 vacío.

Ejemplo 16 (catalizador bimetálico de ReRh, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:1 de Re:Rh)

Se agregó una solución acuosa, 24.2 ml, conteniendo 1.60 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41% de 20  $\text{HReO}_4$ ) a 10.01 g de un catalizador Degussa seco G106 NB/W al 5% por peso de Rh mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 17 (catalizador bimetálico de ReRu, 5% por peso de Ru, proporción molar 1:1 de Re:Ru)

25 La solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41%

de  $\text{HReO}_4$ ), 1.63 g, se diluyó a 7.3 ml con agua DI y se agregó mediante humedecimiento incipiente a 10.01 g de 5% por peso de Ru sobre el catalizador de carbono del Ejemplo 3. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

5 Ejemplo 18

Los sistemas de catalizador modificado re renio descritos en los Ejemplos 11 a 17 se probaron en el aparato descrito en el Ejemplo 9. Los catalizadores se trataron bajo hidrógeno fluido a 250°C, antes de introducir el líquido de  
10 alimentación conteniendo 10% por peso de etilenglicol al catalizador a 230°C. La Tabla 2 siguiente describe los resultados de la reformación de la solución de etilenglicol sobre el catalizador a 430 psig. La Tabla 2 muestra que la combinación del renio y los metales del Grupo VIII soportados  
15 sobre el carbón activado, mejora significativamente la actividad para la reformación del etilenglicol en comparación con los resultados del Ejemplo 10.

20

25

67

Tabla 2. Actividad de los Catalizadores Monometálicos para la APR de 10% de Etilenglicol

|    | Catalizador (MRe) | Ejemplo | Wt (%) M | Proporciones Molares (Re:M) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión a gas (%) | Composición de gas |             |                 |
|----|-------------------|---------|----------|-----------------------------|---------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------|-----------------|
|    |                   |         |          |                             |                                       |                      | H <sub>2</sub> (%) | Alcanos (%) | CO <sub>2</sub> |
| 5  | IrRe              | 11      | 5% Ir    | 1:1                         | 0.76                                  | 76%                  | 39%                | 19%         | 35%             |
|    | NiRe              | 12      | 5% Ni    | 1:16                        | 0.68                                  | 4%                   | 74%                | 20%         | 6%              |
|    | PdRe              | 13      | 5% Pd    | 1:1                         | 0.73                                  | 20%                  | 54%                | 27%         | 19%             |
|    | PtRe              | 14      | 5% Pt    | 1:1                         | 0.72                                  | 74%                  | 38%                | 36%         | 28%             |
|    | RhRe              | 15      | 5% Rh    | 1:3.8                       | 0.80                                  | 75%                  | 65                 | 6%          | 28%             |
| 10 | RhRe              | 16      | 5% Rh    | 1:1                         | 1.73                                  | 100%                 | 52%                | 20%         | 28%             |
|    | RuRe              | 17      | 5% Ru    | 1:1                         | 1.98                                  | 83%                  | 21%                | 45%         | 32%             |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

Ejemplo 19 (catalizador de RhReCe, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:2:2 de Re:Rh:Ce)

Una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 3.64 g de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar, 13.93% de Rh), 0.82 g de la solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.49% de HReO<sub>4</sub>), 2.18 g de nitrato de cerio (III), se agregó a 9.50 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas) mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 20

Se ha utilizado peróxido de hidrógeno para funcionalizar carbonos activados para proporcionar soportes

mejorados para catalizadores de APR, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.C. Roman-Martinez, C. Salinas Martinez de Lecea, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Applied Catalysis A: General 170 (1998) 93. Se agregó carbón activado, 45 g, 5 lentamente a 1200 ml de solución de peróxido de hidrógeno al 30%. Después de completar la adición del carbono, la mezcla se dejó durante la noche. La fase acuosa se decantó y el carbono se lavó tres veces con 1200 ml de agua DI, después se secó bajo vacío a 100°C.

10 Ejemplo 21 (catalizador de RhReCe, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:1:1 de Re:Rh:Ce)

Se preparó carbono funcionalizado de peróxido de hidrógeno utilizando el método descrito en el Ejemplo 20 y Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas. Después de la 15 funcionalización, el carbono se secó a 100°C bajo vacío. Una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 2.12 g de nitrato de cerio (III) se agregó mediante humedecimiento incipiente a 9.46 g del carbono funcionalizado de peróxido de hidrógeno. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío. Se llevó a cabo una 20 aplicación adicional de la solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 3.64 g de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar, 12% de Rh) y 1.61 g de la solución de ácido perrénico. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 22 (catalizador de RhReLa, 5% por peso de Rh, 25 proporción molar 1:1:3 de Re:Rh:La)

Se preparó un catalizador de rodio al 5% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del Ejemplo 1. Una solución acuosa, aproximadamente 7.6 ml, conteniendo 3.72 g de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar, 13.65% por peso de Rh) se agregó a 9.5 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío. Se llevó a cabo una aplicación adicional de la solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 1.60 g de la solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 76.41% de  $\text{HReO}_4$ ) y 6.33 g de hexahidrato de nitrato de lantano (III) (Alfa Aesar, 99.9% de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

#### Ejemplo 23

Los catalizadores de Rh/Re modificados con los compuestos del Grupo IIIB descritos en los Ejemplos 19 a 22, se probaron en el aparato descrito en el Ejemplo 9. Los catalizadores se trataron bajo hidrógeno fluido a 250°C antes de introducir el líquido de alimentación conteniendo 10% de etilenglicol al catalizador a 230°C. La Tabla 3 siguiente describe los resultados de la reformación de la solución de etilenglicol sobre el catalizador a 430 psig. La Tabla 3 muestra que la adición de estos compuestos del Grupo IIIB mejora la selectividad al hidrógeno.

17

Tabla 3. Actividad de los Catalizadores de RhRe atenuada con Ce o La para la APR de 10% de Etilenglicol

| 5 | Catalizador | Ejemplo | Wt<br>% Rh | Proporciones<br>Molares<br>(Re:Rh:Ce o<br>La) | WHSV<br>(hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión<br>a gas (%) | Composición de gas    |                |                 |
|---|-------------|---------|------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------|-----------------|
|   |             |         |            |                                               |                                          |                         | H <sub>2</sub><br>(%) | Alcanos<br>(%) | CO <sub>2</sub> |
|   | RhRe        | 16      | 5%         | 1:1:0                                         | 1.73                                     | 100%                    | 52%                   | 20%            | 280%            |
|   | RhRe Ce     | 19      | 5%         | 1:2:2                                         | 1.8                                      | 56%                     | 63%                   | 6%             | 27%             |
|   | RhRe Ce     | _21_    | 5%         | 1:1:1                                         | 2.0                                      | 95%                     | 63%                   | 8%             | 31%             |
|   | RhRe La     | 22      | 5%         | 1:1:3                                         | 0.5                                      | 97%                     | 55%                   | 11%            | 28%             |

10     <sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

Ejemplo 24

Se probó un catalizador de Pt/Fe sobre carbono  
15 (Degussa CF105) utilizando varias concentraciones de glicerol en agua. Este catalizador contenía una carga de 5% por peso de Pt y 0.5% por peso de Fe. El catalizador se pre-trató bajo hidrógeno fluido a 250°C antes de introducir el líquido de alimentación conteniendo glicerol al catalizador a 230°C.  
20 La Tabla 4 muestra los resultados de la reformación de las diferentes soluciones de glicerol sobre este catalizador de Pt/Fe.

Tabla 4. Actividad de 5% por peso de Pt/0.5% por peso de Fe sobre Carbón activado

|    | Wt %<br>Gliserol | APR<br>T(°C) | P<br>(PSI) | WHSV<br>(hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión a<br>gas | Composición de gas    |                |                 |
|----|------------------|--------------|------------|------------------------------------------|---------------------|-----------------------|----------------|-----------------|
|    |                  |              |            |                                          |                     | H <sub>2</sub><br>(%) | Alcanos<br>(%) | CO <sub>2</sub> |
| 5  | 10               | 230          | 433        | 1.8                                      | 62%                 | 67%                   | 5%             | 28%             |
|    | 20               | 230          | 428        | 3.6                                      | 32%                 | 66%                   | 4%             | 30%             |
|    | 30               | 230          | 431        | 5.4                                      | 21%                 | 64%                   | 4%             | 32%             |
|    | 40               | 235          | 429        | 7.2                                      | 13%                 | 62%                   | 4%             | 34%             |
|    | 50               | 238          | 432        | 9.0                                      | 9%                  | 60%                   | 4%             | 36%             |
| 10 | 60               | 237          | 431        | 10.8                                     | 6%                  | 56%                   | 3%             | 41%             |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

Ejemplo 25 (catalizador de PtRe, 5% por peso de Pt, proporción molar 2.5:1 de Re:Pt)

Se diluyó hexahidrato de dihidrogenhexacloroplatinato (IV) (Alfa Aesar 39.85% de Pt) 1.18 g, y solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 79.18% de HReO<sub>4</sub>) 1,92 g, a 10.75 ml. La solución se agregó mediante humedecimiento incipiente a 8.95 g de peróxido de hidrógeno funcionalizado (Ejemplo 20) UU 60 x 120 mallas de carbono, y se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 26

Se ha utilizado la oxidación con aire para funcionalizar los carbonos activados para proporcionar

soportes mejorados para los catalizadores de APR. El carbón activado, 23 g, se colocó en un tubo U de cuarzo y se calentó a 450°C en una corriente de nitrógeno, 150 ml/min. Una vez estabilizada la temperatura, se agregó al nitrógeno una  
5 corriente de aire, 50 ml/min. El carbono se trató durante 10 horas, después se dejó enfriar bajo nitrógeno fluido.

Ejemplo 27 (catalizador de RhReCe, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:1:1 de Re:Rh:Ce)

Se agregaron rodio, renio y cerio al carbón  
10 activado que se oxidó por aire utilizando el método del Ejemplo 26. Una solución acuosa, 9.3 ml, conteniendo 4.34 g de solución de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar, 13.82% de Rh), 1.85 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar, 79.18% de  $\text{HReO}_4$ ), 2.53 g de nitrato de cerio (III), se agregó  
15 a 11.4 g de carbono oxidado por aire (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas) mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 28 (catalizador de PtRe, 5% por peso de Pt, proporción molar 2.5:1 de Re:Pt)

20 Se diluyó hexahidrato de dihidrogenhexacloroplatinato (IV) (Alfa Aesar 39-85% de Pt) 1.18 g, y solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 79.18% de  $\text{HReO}_4$ ), 1.92 g, a 10.75 ml. La solución se agregó mediante humedecimiento incipiente a 8.95 g de carbono UU oxidado con  
25 aire de 60 x 120 mallas y se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 29 (catalizador de RhReCe, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:1:1 de Re:Rh:Ce)

Se diluyó dihidrato de nitrato de rodio (III) 1,37 g (Alfa Aesar 31.91% de Rh), solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 79.18% de  $\text{HReO}_4$ ) y hexahidrato de nitrato de cerio (III), 1.85 g, a 13.2 ml. La solución se agregó a 8.31 g de carbón activado UU de 120 x 200 mallas mediante humedecimiento incipiente y se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 30

10 Las superficies de carbono funcionalizado se modificaron mediante impregnación de los óxidos de metal previo a la impregnación de los precursores de catalizador. Se diluyó n-butóxido de titanio, 1.95 g, a 12 ml con isopropanol anhidroso. Esta solución se agregó mediante  
15 humedecimiento incipiente al carbono funcionalizado de oxidación por aire (ver Ejemplo 26 anterior), 10 g. El carbono húmedo se secó bajo vacío a 100°C durante la noche.

Ejemplo 31 (catalizador de RhReCe, 5% por peso, proporción molar 1:1:1 de Re:Rh:Ce)

20 Se disolvió nitrato de rodio (III), 3.86 g, ácido perrénico, 1.64 g, y hexahidrato de nitrato de cerio (III), 2.21 g, en suficiente agua DI para producir 12 ml de solución. Esta solución se agregó mediante humedecimiento incipiente a carbono modificado con titanio del Ejemplo 30, y  
25 después se secó bajo vacío a 100°C durante la noche.

Ejemplo 32

Los catalizadores de los Ejemplos 25 a 31 se pre-  
trataron bajo hidrógeno fluido a 250°C antes de introducir el  
líquido de alimentación conteniendo los compuestos oxigenados  
5 al catalizador a la temperatura de reacción deseada. La  
Tabla 5 muestra los resultados de la reformación de las  
diferentes soluciones sobre estos catalizadores. Cuando se  
compara con los resultados para la conversión de  
concentraciones más altas del glicerol presentado en el  
10 Ejemplo 24, la Tabla 5 muestra que la combinación de renio y  
los metales del Grupo VIII soportados sobre carbón activado,  
mejora significativamente la actividad para la reformación de  
concentraciones más altas de los compuestos oxigenados.

15

20

25

Tabla 5. Actividad para los Catalizadores de APR que reforman sustratos a alta concentración

|    | Materia Prima       | Catalizador | Ejem. | Pretratamiento de carbón | % en Peso M | Proporciones Molares (Re:Rh: Ce o Re:Pt) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión a gas (%) | Composición de gas |             |                   |
|----|---------------------|-------------|-------|--------------------------|-------------|------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------|-------------------|
|    |                     |             |       |                          |             |                                          |                                       |                      | H <sub>2</sub> (%) | Alcanos (%) | CO <sub>2</sub> % |
| 5  | 30% Etilen Glicerol | RhReCe      | 27    | Aire oxidado             | 5%Rh        | 1:1:1                                    | 4.8                                   | 47%                  | 61%                | 10%         | 29%               |
|    | 30% Glicerol        | PtRe        | 25    | H2O2                     | 5%Pt        | 2:5:1                                    | 2.0                                   | 81%                  | 45%                | 17%         | 35%               |
| 10 | 30% Sorbitol        | PtRe        | 28    | Aire oxidado             | 5%Pt        | 2:5:1                                    | 2.2                                   | 57%                  | 36%                | 12%         | 47%               |
|    | 30% Sorbitol        | RhReCe      | 29    | Ninguno                  | 5%Rh        | 1:1:1                                    | 2.0                                   | 28%                  | 36%                | 16%         | 48%               |
|    | 30% Glicerol        | PtRe        | 25    | H2O2                     | 5%Pt        | 2:5:1                                    | 3.2                                   | 66%                  | 43%                | 16%         | 40%               |
|    | 30% Glicerol        | RhReCe      | 31    | Aire oxidado             | 5%Rh        | 1:1:1                                    | 1.8                                   | 81%                  | 49%                | 19%         | 35%               |
| 15 | 30% Sorbitol        | RhReCe      | 31    | Aire oxidado             | 5%Rh        | 1:1:1                                    | 1.8                                   | 60%                  | 41%                | 14%         | 46%               |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

20 Ejemplo 33

Las superficies de carbono funcionalizado se modificaron mediante impregnación con óxidos de metal previo a la impregnación de los precursores de catalizador. Se diluyó triisopropóxido de óxido de vanadio 0.67 g, a 12 ml con isopropanol anhidroso. Esta solución se agregó mediante

humedecimiento incipiente al carbono funcionalizado de peróxido de hidrógeno (ver Ejemplo 20 anterior), 10 g. el carbono húmedo se secó bajo vacío a 100°C durante la noche.

Ejemplo 34 (catalizador de RhReCe, 5% por peso de Rh, 5 proporción molar 1:1:1 de Re:Rh:Ce)

Se disolvió nitrato de rodio (III), 3.82 g, ácido perrénico, 1.69 g y hexahidrato de nitrato de cerio (III), 2,21 g, en suficiente agua DI para producir 12 ml de solución. Esta solución se agregó mediante humedecimiento 10 incipiente a carbono modificado con vanadio, y después se secó bajo vacío a 100°C durante la noche.

Ejemplo 35

Los catalizadores de los Ejemplos 29, 31 y 34 se pre-trataron bajo hidrógeno fluido a 250°C antes de 15 introducir el líquido de alimentación conteniendo los compuestos oxigenados al catalizador a la temperatura de reacción deseada. La Tabla 6 muestra los resultados de la reformación de 30% por peso de sorbitol a 240°C y 495 psig. Esta tabla muestra que la adición ya sea de Ti o V mejora 20 significativamente la conversión del sorbitol.

Tabla 6. Actividad para Catalizadores de APR, 30% de sorbitol, soportados sobre carbonos modificados.

| Catalizador | Ejem. | Pretratamiento de carbón                   | % en Peso M | Proporciones Molares (Re:Rh:Ce o Re:Pt) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión a gas (%) | Composición de gas |             |                   |
|-------------|-------|--------------------------------------------|-------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------|-------------------|
|             |       |                                            |             |                                         |                                       |                      | H <sub>2</sub> (%) | Alcanos (%) | CO <sub>2</sub> % |
| RhReCe      | 29    | Ninguno                                    | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 2.0                                   | 28%                  | 36%                | 16%         | 48%               |
| RhReCe      | 31    | Aire oxidado Ti                            | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                   | 72%                  | 51%                | 11%         | 40%               |
| RhReCe      | 34    | Modificado H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> V | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                   | 83%                  | 47%                | 12%         | 42%               |
|             |       | Modificado                                 |             |                                         |                                       |                      |                    |             |                   |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

Ejemplo 36

Se ha encontrado que la adición de bases incrementa significativamente la cantidad de hidrógeno generada durante la reformación en fase acuosa. La Tabla 7 muestra los efectos de agregar cantidades varias de NaOH y KOH.

177

Tabla 7. Efecto de la Adición de Base a la Alimentación en la Actividad y Selectividad para Catalizadores de APR

|    | Materia Prima | Catalizador | Ejem.           | Base       | % en Peso M | Proporciones Molares (Re:Rh:Ce o Re:Pt) | WHS V (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión a gas (%) | Composición de gas |             |                   |
|----|---------------|-------------|-----------------|------------|-------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------|-------------------|
|    |               |             |                 |            |             |                                         |                                        |                      | H <sub>2</sub> (%) | Alcanos (%) | CO <sub>2</sub> % |
| 5  | 30% Sorbitol  | RhReCe      | Na <sup>b</sup> | Ninguno    | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                    | 70%                  | 47%                | 12%         | 40%               |
|    | 30% Sorbitol  | RhReCe      | b               | 0.5% NaOH  | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.7                                    | 71%                  | 53%                | 8%          | 39%               |
|    | 30% Sorbitol  | RhReCe      | B               | 1.25% NaOH | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                    | 78%                  | 57%                | 8%          | 37%               |
| 10 | 30% Sorbitol  | RhReCe      | B               | 1.5% NaOH  | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                    | 75%                  | 56%                | 8%          | 34%               |
|    | 30% Sorbitol  | RhReCe      | B               | 1.65% NaOH | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                    | 73%                  | 56%                | 8%          | 34%               |
|    | 30% Sorbitol  | PtRe        | 28              | Ninguno    | 5%Pt        | 2.5:1                                   | 2.2                                    | 57%                  | 36%                | 12%         | 47%               |
|    | 30% Sorbitol  | PtRe        | 28              | 2.5% KOH   | 5%Pt        | 2.5:1                                   | 2.2                                    | 64%                  | 55%                | 7%          | 36%               |
| 15 | 50% Sorbitol  | RhReCe      | 31              | Ninguno    | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                    | 81%                  | 49%                | 19%         | 35%               |
|    | 50% Sorbitol  | RhReCe      | 31              | 1.65% NaOH | 5%Rh        | 1:1:1                                   | 1.8                                    | 75%                  | 57%                | 12%         | 33%               |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

20 <sup>b</sup>la preparación de este catalizador (sobre carbono modificado con vanadio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) no se describió en ningún ejemplo, pero el procedimiento fue similar al Ejemplo 34.

Ejemplo 37

Se preparó un catalizador de platino al 3% por peso sobre carbón activado de acuerdo con el método general del  
25 Ejemplo 1. Una solución acuosa, aproximadamente 9.5 ml,

conteniendo 0.75 g de hexahidrato de hexacloroplatinato dihidrógeno (IV) (Alfa Aesar 39.85% de Pt) y 1.22 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 79.18% de  $\text{HReO}_4$ ) se agregó a 10.0 g de carbono funcionalizado con peróxido  
5 (Calgon UU, tamizado a 60.120 mallas, funcionalizado utilizando el método del Ejemplo 20). La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

#### Ejemplo 38

El catalizador del Ejemplo 37 se pre-trató bajo  
10 nitrógeno fluido a 350°C, antes de introducir el líquido de alimentación conteniendo los compuestos oxigenados al catalizador a la temperatura de reacción deseada. La Figura 5 muestra los resultados dependientes del tiempo de la conversión fraccionaria a gas para reformar 50% por peso de  
15 glicerol a 260°C, 600 psig, y una WHSV de 0.55 en base a la tasa de alimentación del glicerol.

Ejemplo 39 (catalizador bimetálico de ReRh, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:2 de Re:Rh)

Una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 0.85 g de  
20 solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 76.41% de  $\text{HReO}_4$ ) se agregó a 10.0 g de 5% por peso del catalizador de Rh, Ejemplo 4, mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 40 (catalizador bimetálico de ReRh, 5% por  
25 peso de Rh, proporción molar 1:1 de Re:Rh)

Una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 1.61 g de solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 76.41% de  $\text{HReO}_4$  se agregó a 10.0 g de 5% por peso del catalizador de Rh, Ejemplo 4, mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 5 100°C bajo vacío.

Ejemplo 41 (catalizador bimetálico de ReRh, 5% por peso de Rh, proporción molar 1:1 de Re:Rh)

Una solución acuosa, 15 ml conteniendo 3.15 g de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar) se agregó a 19.0 g de 10 carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas) mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío. Se llevó a cabo una aplicación adicional de la solución acuosa, 15.2 ml, conteniendo 3.14 g de la solución de ácido perrénico (Alfa Aesar 79.2% de  $\text{HReO}_4$ ). La 15 mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 42 (catalizador bimetálico de ReRh, 5% por peso de Rh, proporción molar 2:1 de Re:Rh)

Una solución acuosa, 7.6 ml, conteniendo 1.57 g de nitrato de rodio (III) (Alfa Aesar) y 3.11 g de solución de 20 ácido perrénico (Alfa Aesar 76.41% de  $\text{HReO}_4$  se agregó a 9.53 g de carbón activado (Calgon OLC-AW, tamizado a 18-40 mallas) mediante humedecimiento incipiente. La mezcla se secó a 100°C bajo vacío.

Ejemplo 43

25 Se ha encontrado que el incremento en la carga de

renio mejorará la producción de productos de alqueno. La Tabla 8 muestra los resultados de la reformación de dos concentraciones de etilenglicol sobre catalizadores con proporciones variables de Re a Rh. A medida que se incrementó esta proporción, se incrementó la concentración de alcanos en el gas de producto.

Tabla 8. Efecto del incremento de la proporción de Re:Rh en la actividad y selectividad para catalizadores de APR.

| Materia Prima    | Catalizador | Ejem | T (°C) | % en Peso M | Proporciones Molares (Re:Rh) | WHSV (hr <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup> | Conversión a gas (%) | Composición de gas |             |                   |
|------------------|-------------|------|--------|-------------|------------------------------|---------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------|-------------------|
|                  |             |      |        |             |                              |                                       |                      | H <sub>2</sub> (%) | Alcanos (%) | CO <sub>2</sub> % |
| 10 Etilen Glicol | 10% RhRe    | 15   | 210    | 5%          | 1:3.8                        | 0.8                                   | 36%                  | 65%                | 7%          | 27%               |
| Etilen Glicol    | 10% RhRe    | 39   | 210    | 5%          | 1:2                          | 0.7                                   | 89%                  | 59%                | 12%         | 29%               |
| 15 Etilen Glicol | 10% RhRe    | 40   | 210    | 5%          | 1:1                          | 0.7                                   | 100%                 | 48%                | 24%         | 27%               |
| Etilen Glicol    | 30% RhRe    | 41   | 230    | 5%          | 1:1                          | 2.2                                   | 19%                  | 60%                | 10%         | 28%               |
| Etilen Glicol    | 30% RhRe    | 42   | 230    | 5%          | 2:1                          | 2.1                                   | 20%                  | 53%                | 17%         | 30%               |
| 20 Etilen Glicol |             |      |        |             |                              |                                       |                      |                    |             |                   |

<sup>a</sup>Las velocidades espaciales en peso por hora (WHSV) se basan en la tasa de alimentación del sustrato oxigenado

Las modalidades y ejemplos descritos deben considerarse en todos los aspectos, solamente como ilustrativos y no como restrictivos y, en consecuencia, el

alcance de la invención se indica por medio de las reivindicaciones anexas más que por medio de la descripción anterior. Todos los cambios que entran en el significado y rango de equivalencia de las reivindicaciones se encuentran  
5 dentro de su alcance.

### REIVINDICACIONES

1. Un método para reformar hidrocarburos oxigenados que comprende la etapa de poner en contacto una solución de materias primas que comprende agua y al menos 20  
5 por ciento por peso del total de la solución de materias primas de un hidrocarburo oxigenado

con un catalizador de reformación bajo condiciones de temperatura de reacción y de presión de reacción, efectivas para producir gas de hidrógeno y alcanos que tienen  
10 de 1 a 8 átomos de carbono,

en donde el hidrocarburo oxigenado tiene al menos un átomo de oxígeno, y

en donde el catalizador de reformación comprende renio y al menos un metal de transición del Grupo VIII sobre  
15 un soporte acuoso estable.

2. El método de la reivindicación 1, en donde la conversión a gas de hidrógeno es mayor con el catalizador de reformación que la conversión a gas de hidrógeno utilizando la misma solución de materias primas y el mismo renio ausente  
20 de catalizador.

3. El método de la reivindicación 1, en donde la conversión a alcanos con el catalizador de reformación es mayor que la conversión a alcanos utilizando la misma solución de materias primas y el mismo renio ausente de  
25 catalizador.

4. El método de la reivindicación 1, en donde el soporte comprende carbón activado y en donde la combinación de renio y el al menos un metal de transición del Grupo VIII sobre el carbón activado mejora significativamente la actividad para reformar el hidrocarburo oxigenado en comparación con un catalizador monometálico que comprende Pt, Ru, Rh, Re, Pd, Ir o Ni.

5. El método de la reivindicación 1, en donde el soporte acuoso estable comprende carbón activado y en donde la combinación de renio y el al menos un metal de transición del Grupo VIII sobre el carbón activado mejora significativamente la actividad para reformar el hidrocarburo oxigenado en comparación con un catalizador de Pt/Fe sobre carbono.

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el catalizador de reformación comprende Re y al menos un metal de transición seleccionado del grupo que consiste de: Ir, Ni, Pd, Pt, Rh y Ru.

7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el catalizador de reformación comprende además Ce o La.

8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el soporte acuoso estable comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste de: carbono, circonio, titanio, cerio y

combinaciones de los mismos.

9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el soporte acuoso estable comprende carbono modificado con titanio, vanadio, tungsteno o renio.

10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la proporción atómica del Re al metal del Grupo VIII en el catalizador, es de 0.25 a 1 hasta 10 a 1, y la combinación del catalizador y el soporte comprende de 0.25% por peso a 10% por peso del metal del Grupo VIII.

11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el catalizador se selecciona del grupo que consiste de:  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{3.8}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}$ ,  $\text{Ni}_{1.0}\text{Re}_{16.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{2.0}\text{Ce}_{2.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}\text{La}_{3.0}$  y  $\text{Re}_{2.5}\text{Pt}_{1.0}$ .

12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde la solución de materias primas comprende al menos 50% del compuesto oxigenado.

13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde la temperatura de reacción se encuentra entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 300°C y en donde la presión de reacción se encuentra entre aproximadamente 10 bares (145 psi) y aproximadamente 50 bares (725 psi).

14. Un catalizador soportado de reformación en

fase acuosa que comprende:

(a) un soporte de carbono impregnado con titanio, vanadio o una combinación de los mismos, y

(b) una composición catalítica adherida al soporte  
5 de carbono, comprendiendo la composición catalítica Re, un segundo metal seleccionado del grupo que consiste de: Ir, Ni, Pd, Pt, Rh y Ru y un tercer metal de Ce o La adherido a un soporte de carbono o a la composición catalítica.

15 10 El catalizador de reformación en fase acuosa de la reivindicación 14, en donde la composición catalítica se selecciona del grupo que consiste de:  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{3.8}$ ,  $\text{Ni}_{1.0}\text{Re}_{16.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{2.0}\text{Ce}_{2.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}\text{Ce}_{1.0}$ ,  $\text{Re}_{1.0}\text{Rh}_{1.0}\text{La}_{3.0}$  y  $\text{Re}_{2.5}\text{Pt}_{1.0}$ .

16. Una composición de materia que comprende:

(a) un catalizador de reformación que comprende  
15 renio, un metal del Grupo VIII y Ce o La;

(b) una fase acuosa que comprende hidrógeno, metano, dióxido de carbono y uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de: etano y propano, y

(c) una fase líquida que comprende un hidrocarburo  
20 oxigenado  $\text{C}_1\text{-C}_6$ .

17. La composición de la reivindicación 16, en donde la fase líquida comprende una fase orgánica que comprende hexano, pentano y propano y una fase acuosa que comprende sorbitol.

25 18. La composición de las reivindicaciones 16 ó

17, en donde la fase líquida comprende una fase orgánica que comprende propano y una fase acuosa que comprende glicerol.

19. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 16-18, en donde el metal del Grupo VIII  
5 comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste de: Ir, Ni, Pd, Pt, Rh y Ru.

### RESUMEN

Se describen catalizadores y métodos que pueden reformar soluciones acuosas de compuestos oxigenados tal como etilenglicol, glicerol, alcoholes sacarosos y azúcares para generar productos tales como hidrógeno y alcanos. En algunas modalidades, las soluciones acuosas que contienen al menos 20% en peso de los compuestos oxigenados pueden reformarse a través de un catalizador que comprende un metal de transición del Grupo VIII y un metal de transición del Grupo VIIB, preferentemente soportados sobre un catalizador soportado por carbón activado. En otras modalidades, los catalizadores se proporcionan para la producción de hidrógeno o alcanos a temperaturas de reacción menores a 300°C.

10774 ENERGY.

180

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-075179- -00000-0000

Fecha: 2008-07-21 16:55:02 Dep. 2020 NUECREACION  
Tra. 11 PATENTEIVII Eve: 379 FASENACIONALII  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 188

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 55,808  
FECHA : JULIO 11 DE 2008

\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*

| DEPOSITANTE            | TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO | FECHA PGO  | Vr. PAGO     |
|------------------------|--------------|-----------------|-----------|----------|------------|--------------|
| SOMEZ PINZON ASEMARCAS | CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 536613   | 11/07/2008 | 3,896,000.00 |

\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*

| ANT. RENTISTICO           | CONCEPTO                            | TOTAL CONCEPTO |
|---------------------------|-------------------------------------|----------------|
| 1 50005-01-01 SOLICITUDES | 1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN | 501,000.00     |
|                           | TOTAL :                             | \$ 501,000.00  |

N: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : \_\_\_\_\_

BO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_



No. 08-075179- -00000-0000

Fecha: 2008-07-21 16:55:02 Dep. 2020 NUECREACION  
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 379 FASENACIONAL II  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 188

**Industria y Comercio**  
**SUPERINTENDENCIA**

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE**  
**PCT**

PATENTE DE INVENCION [ ]

MODELO DE UTILIDAD [ ]

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de 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. [ ]

COMPLETA [ ]

INCOMPLETA [ ]

DISEÑO INDUSTRIAL [ ]

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de 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 [ ]

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado. [ ]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud. [ ]
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado. [ ]
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas. [ ]

COMPLETA [ ]

INCOMPLETA [ ]

Edgar Naranjo

Firma Responsable

Fecha 21 JUL. 2008

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10  
Commutador: 3 82 08 40  
Fax: 350 52 20  
E-mail: [info@slc.gov.co](mailto:info@slc.gov.co)  
[www.slc.gov.co](http://www.slc.gov.co)

190

**REPUBLICA DE COLOMBIA**  
**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO**

Bogotá,  
2020

Doctor(a)  
JARAMILLO CAMPUZANO MAURICIO

|            |                            |                   |
|------------|----------------------------|-------------------|
| REFERENCIA | Radicación No.             | 8 75179           |
|            | Solicitud internacional    | PCT/US2006/048030 |
|            | Fecha inicio fase nacional | 21/07/2008        |
|            | Trámite                    | 11                |
|            | Evento                     | 379               |
|            | Actuación                  | 430               |
|            | Oficio No.                 | 0535              |

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 traducción de los capítulos descriptivo y reivindicatorio debe estar acompañada de los respectivos dibujos.
2. 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.
3. El solicitante debe aclarar si la solicitud corresponde al capítulo I o II del PCT por que la indicación en el petitorio no corresponde a los documentos del expediente, en caso necesario adjuntar los documentos que corresponden.
4. Debe aclarar el nombre del solicitante, por cuanto la publicación internacional difiere del petitorio presentado en fase nacional.
5. No se aceptan las modificaciones presentadas, porque no corresponden a modificaciones efectuadas en la fase internacional ( Art 19 y 34 del PCT) estas podrán presentarse una vez haya entrado en fase nacional, cancelando la tasa correspondiente.
6. 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

---

Continúa en la página siguiente...

al

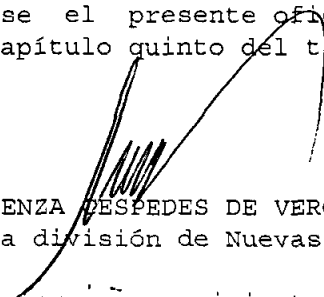
**REPUBLICA DE COLOMBIA**  
**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO**

Radicación No.: 8 75179

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.

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 No.10 de 2001.

  
ALIX CARMENZA DESPEDES DE VERGEL  
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de  
fecha 23 ENE. 2009  
jfernand