PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 08-129829- -00000-0000
Fecha: 2008-12-05 16:25:15 Dep: 2020 NUEVA CRACION
Tra: 11 PATENTES Lve: 378 FASE NACIONAL
Act: 411 PRESENTACION Folios: 172

FORMULARIO UNICO DE PC
ENTRADA EN FASE NACIONAL

(1) **SOLICITUD DE :**

[X] Patente de Invención. [ ] Patente de Modelo de Utilidad 08 dic 2008

[X] Capitulo I [ ] Capitulo II

(2) **SOLICITANTE (71)**	Nombre:	**VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.**	**IDENTIFICACION**
	Dirección:	3571 ANDERSON STREET, MADISON, WISCONSIN 53704 ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	C.C. [ ] NIT [ ]
	Teléfono:	Fax:	C.E. [ ] Otro [ ]
	E-Mail:		
	Domicilio:	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	Número
(3) **REPRESENTANTE O APODERADO**	Nombre:	MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO	**IDENTIFICACIÓN**
	Dirección:	CRA. 9 No. 73-24 , BOGOTA COLOMBIA	C.C. [X] NIT [ ]
	Teléfono:	310 7055 Fax: 310 6657	C.E. [ ] Otro [ ]
	E-Mail:	mjaramillo @gomezpinzon.com	Número 80.421.942 TP 74.555 C.S.J.
(4) **INVENTOR (ES) (72)**	**Nombre:**	**CORTRIGHT, Randy D.**	
	Dirección:	2002 N. ALLEN STREET, MADISON, WISCONSIN 53726 ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	**C.C.** [ ] **NIT.** [ ]
	Domicilio:	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	

(5) **PTC (86)**
Solicitud internacional No. PCT/US2007011062 Fecha 07.05.2007
Publicación Internacional No. WO/2008/069830 A2 Fecha 12.06.2008

(6) **TITULO (54)**

METODOS Y SISTEMAS PARA LA GENERACION DE POLIOLES

(7) **Clasificación Internacional (51)** **C07C 29/60** (2006.01), **C01B 3/20** (2006.01), **C07C 31/20** (2006.01)

(8) **Prioridad**

SI [X] **NO** [ ]

(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	08.05.2006	60/798,484

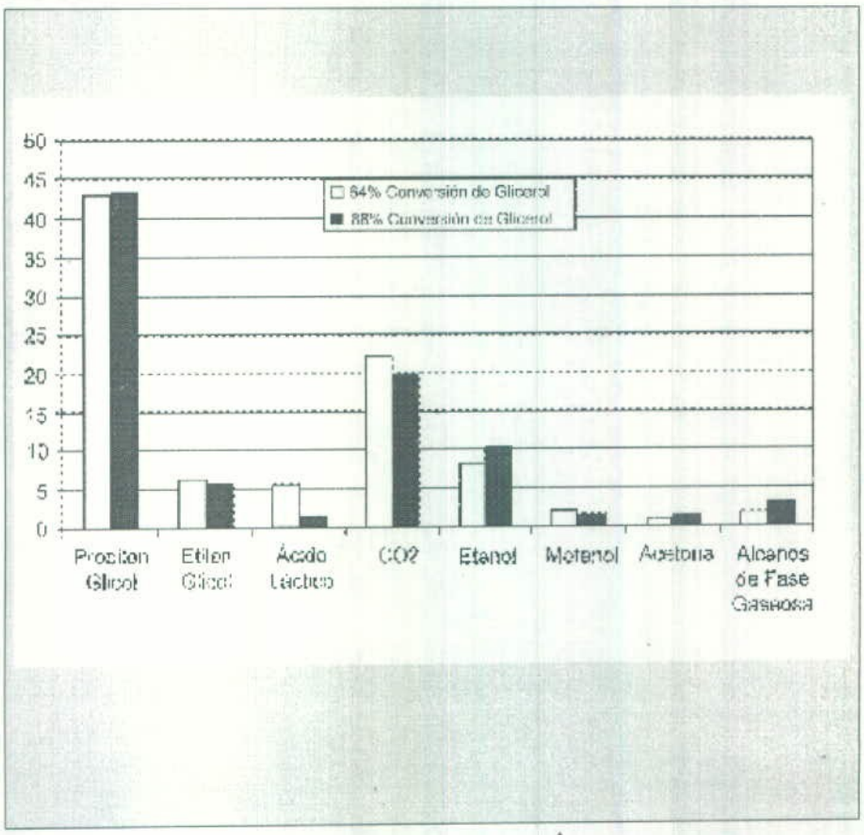
(9) **Comprobante de pago No.** _____ **Fecha:** _____

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

(10) **Anexos**

- [X] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- [X] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- [X] Poderes, si fuere el caso
- [X] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- [ ] Declaraciones
- [X] Copia de la solicitud internacional (resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- [X] Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- [X] 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
- [X] 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.

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

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 : **(22) fecha de solicitud :** **(30) prioridad (31)** ***No. Prioridad*** **(32)** ***fecha*** 1: 60/798,484 – 08.05.2006 - US **(33) país** ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	**(51) Int. Cl:** **C07C 29/60** (2006.01), **C01B 3/20** (2006.01), **C07C 31/20** (2006.01) **(71) Solicitante (s)** **VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.** **(72) Inventor (es)** CORTRIGHT, Randy D. **(74) Apoderado:** MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 08.12.2008 **(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT** **Fecha de presentación de la solicitud**: 07/05/2007 **No. De solicitud:** PCT/US2007/011062	**(87) publicación internacional** **fecha (dd/mm/aa):** 12/06/2008 **N. publicación**: WO/2008/069830
(54) Titulo: METODOS Y SISTEMAS PARA LA GENERACION DE POLIOLES	

RESUMEN

Se describen métodos para generar propilenglicol, etilenglicol y otros polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes a partir de biomasa utilizando hidrógeno producido de la biomasa. Los métodos implican hacer reaccionar una porción de una corriente acuosa de una solución de material de alimentación de biomasa sobre un catalizador bajo condiciones de conversión de fase acuosa para producir hidrógeno y después hacer reaccionar el hidrógeno y la solución acuosa de material de alimentación sobre un catalizador para producir propilenglicol, etilenglicol y los otros polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes. Los métodos descritos pueden correrse a temperaturas y presiones menores y permiten la producción de hidrocarburos oxigenados sin la necesidad de hidrógeno proveniente de una fuente externa.

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
12 June 2008 (12.06.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/069830 A2

(51) International Patent Classification: Not classified

(21) International Application Number:
PCT/US2007/011062

(22) International Filing Date: 7 May 2007 (07.05.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/798,484 8 May 2006 (08.05.2006) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.** [US/US]; 3571 Anderson Street, Madison, WI 53704 (US).

(72) Inventor; and

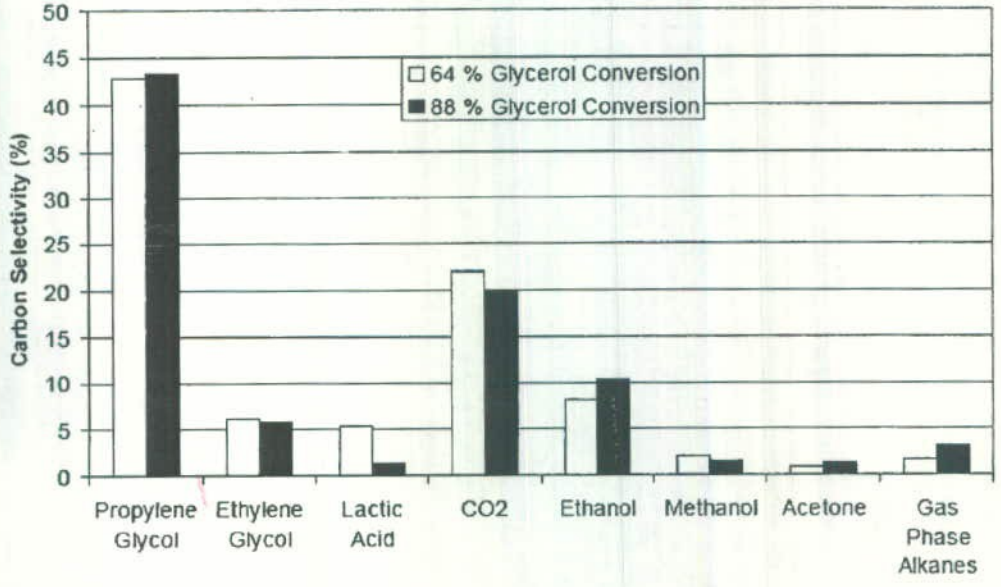
(75) Inventor/Applicant *(for US only)*: **CORTRIGHT, Randy, D.** [US/US]; 202 N. Allen Street, Madison, WI 53726 (US).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, LY, MA, MD, ME, 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, SL, 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, MT, 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).

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

(54) **Title:** METHODS AND SYSTEMS FOR GENERATING POLYOLS



(57) **Abstract:** Disclosed are methods for generating propylene glycol, ethylene glycol and other polyols, diols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and alcohols from biomass using hydrogen produced from the biomass. The methods involve reacting a portion of an aqueous stream of a biomass feedstock solution over a catalyst under aqueous phase reforming conditions to produce hydrogen, and then reacting the hydrogen and the aqueous feedstock solution over a catalyst to produce propylene glycol, ethylene glycal and the other polyols, diols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and alcohols. The disclosed methods can be run at lower temperatures and pressures, and allows for the production of oxygenated hydrocarbons without the need for hydrogen from an external source.

WO 2008/069830 A2

METHODS AND SYSTEMS FOR GENERATING POLYOLS

FEDERAL FUNDING STATEMENT

[0001] This invention was made with United States government support awarded by DOC NIST Grant No 70NANB3H3014 and DOE Grant No. DE-FG36-05GO15046. The United States has certain rights in this invention.

TECHNICAL FIELD

[0002] The present invention is directed to methods, catalysts and reactor systems for generating one or more oxygenated hydrocarbon products from an aqueous feedstock stream containing a water-soluble oxygenated hydrocarbon. Preferably, the reaction products include diols and other polyols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and/or alcohols produced by hydrogenating water-soluble polyols (such as glycerol) in a biomass-derived feedstock using hydrogen produced within a reactor system from a portion of the biomass feedstock stream.

BACKGROUND

[0003] Biomass (material derived from living or recently living biological materials) is becoming one of the most important renewable energy resources. The ability to convert biomass to fuels, chemicals, energy and other materials is expected to strengthen rural economies, decrease dependence on oil and gas resources, and reduce air and water pollution. The generation of energy and chemicals from renewable resources such as biomass also reduces the net rate of carbon dioxide production, an important greenhouse gas that contributes to global warming.

[0004] A key challenge for promoting and sustaining the use of biomass in the industrial sector is the need to develop efficient and environmentally benign technologies for converting biomass to useful products. Present biomass conversion technologies unfortunately tend to carry additional costs which make it difficult to compete with products produced through the use of traditional resources, such as fossil fuels. Such costs often include capital expenditures on

equipment and processing systems capable of sustaining extreme temperatures and high pressures, and the necessary operating costs of heating fuels and reaction products, such as fermentation organisms, enzymatic materials, catalysts and other reaction chemicals.

[0005] One alternative fuel technology receiving significant attention is biodiesel produced via the esterification of vegetable oils or animal fats. The US production of biodiesel is reaching 30-40 million gallons annually, but is projected to grow to a targeted 400 million gallons of production per year by 2012. In Europe, over 1.4 metric tons of biodiesel was produced in 2003, and major initiatives are underway in Brazil and Asia.

[0006] A byproduct of the biodiesel process is crude glycerol, which has little or no value without further refinement. The issue is what to do with the escalating supply of crude glycerol. Purification of crude glycerol is one option, however, the refining of crude glycerol, which contains catalyst, organic impurities and residual methanol, is difficult and often too expensive for small scale biodiesel producers. To complicate matters, the demand for pure glycerol has also remained static and prices have dropped dramatically as more supply is brought on line, especially in Europe.

[0007] The development of effective methods to convert crude glycerol to alternative products, such as diols and other polyols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and alcohols, may provide additional opportunities to improve the cost effectiveness and environmental benefits of biodiesel production. For example, over a billion pounds of propylene glycol is produced in the United States today and used in the manufacture of many industrial products and consumer products, including aircraft and runway deicing fluids, antifreeze, coolants, heat transfer fluids, solvents, flavors and fragrances, cosmetic additives, pharmaceuticals, hydraulic fluids, chemical intermediates, and in thermoset plastics. Propylene glycol is currently produced via the partial oxidation of fossil fuel derived propylene to form propylene oxide, which is then reacted with water to form propylene glycol.

[0008] Researchers have recently developed methods to react pure hydrogen with larger biomass-derived polyols (glycerol, xylitol, and sorbitol) and sugars (xylose and glucose) over hydrogenation and hydrogenolysis catalytic materials to generate propylene glycol. While the biomass is derived from a renewable source, the pure hydrogen itself is generally derived through the steam reforming of non-renewable natural gas. Due to its origin, the pure hydrogen must also be transported to and introduced into the production stream at elevated pressures from an external source, thereby decreasing the efficiency of the process and causing an increase in the overall cost of the ultimate end-product.

[0009] For instance, US Patent Nos. 6,841,085, 6,677,385 and 6,479,713 to Werpy et al., disclose methods for the hydrogenolysis of both carbon-oxygen and carbon-carbon bonds using a rhenium (Re)-containing multimetallic catalyst in the presence of external hydrogen to produce products such as propylene glycol (PG). The Re-containing catalyst may also include Ni, Pd, Ru, Co, Ag, Au, Rh, Pt, Ir, Os and Cu. The conversion takes place at temperatures in a range from 140°C to 250°C, and more preferably 170°C to 220°C, and a hydrogen pressure between 600 psi to 1600 psi hydrogen.

[0010] Dasari et al. also disclose hydrogenolysis of glycerol to PG in the presence of hydrogen from an external source, at temperatures in a range from 150°C to 260°C and a hydrogen pressure of 200 psi, over nickel, palladium, platinum, copper and copper-chromite catalysts. The authors reported increased yields of propylene glycol with decreasing water concentrations, and decreasing PG selectivity at temperatures above 200 °C and hydrogen pressures of 200 psi. The authors further reported that nickel, ruthenium and palladium were not very effective for hydrogenating glycerol. Dasari, M. A.; Kiatsimkul, P.-P.; Sutterlin, W. R.; Suppes, G. J. *Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol* Applied Catalysis, A: General, **281**(1-2), p. 225 (2005).

[0011] U.S. Patent Application No. 11/088,603 (Pub. No. US2005/0244312 A1) to Suppes et al., disclose a process for converting glycerin into lower alcohols having boiling pointes less than 200°C, at high yields. The process involves the

conversion of natural glycerin to propylene glycol through an acetol intermediate at temperatures from 150°C to 250°C, at a pressure ranging from 1 to 25 bar (14.5 to 363 psi), and preferably from 5 to 8 bar (72.5 to 116 psi), over a palladium, nickel, rhodium, zinc, copper, or chromium catalyst. The reaction occurs in the presence or absence of hydrogen, with the hydrogen provided by an external source. The glycerin is reacted in solution containing 50% or less by weight water, and preferably only 5% to 15% water by weight.

SUMMARY

[0012] The present invention is directed to methods for generating oxygenated hydrocarbons, such as polyols, diols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and alcohols, from an aqueous feedstock solution using hydrogen produced from a portion of the feedstock solution. The method involves the reaction of a portion of the feedstock solution over a first catalyst under aqueous phase reforming conditions to produce hydrogen, and reacting the hydrogen with at least a second portion of the feedstock solution over a second catalyst under conditions appropriate to produce the desired products (e.g., by hydrogenation). In one embodiment, the method includes the steps of (a) contacting a first catalytic material with an aqueous feedstock solution containing water and at least one water soluble oxygenated hydrocarbon having two or more carbon atoms to produce hydrogen, and (b) reacting the hydrogen with the remaining oxygenated hydrocarbons over a second catalytic material selected to promote the hydrogenation of the oxygenated hydrocarbons to the desired reactant products.

[0013] The aqueous feedstock solution preferably includes water and an oxygenated hydrocarbon having at least two carbon atoms, such as any one of a number of polyols, sugars, sugar alcohols, alcohols, starches, lignins, cellulosics and water soluble saccharides. Preferably, the feedstock solution includes glycerol.

[0014] The first catalytic material is desirably a heterogeneous catalyst having one or more materials capable of producing hydrogen under aqueous phase

reforming conditions, such as Group VIIIB metals, whether alone or in combination with Group VIIB metals, Group VIB metals, Group VB metals, Group IVB metals, Group IIB metals, Group IB metals, Group IVA metals, or Group VA metals. The second catalytic material is preferably a heterogeneous catalyst having one or more materials capable of catalyzing a reaction between the generated hydrogen and the feedstock solution to produce diols or other polyols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and/or alcohols. Preferred examples of the second catalytic material include copper Group VIII metals, mixtures and alloys thereof, and various bifunctional catalysts. The second catalytic material may include these metals alone or in combination with one or more Group VIIIB, VIIB metals, Group VIB metals, Group VB metals, Group IVB metals, Group IIB metals, Group IB metals, Group IVA metals, or Group VA metals. Preferably, the second catalytic material includes iron, ruthenium, copper, rhenium, cobalt or nickel.

[0015] In one embodiment, polyols, diols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and/or alcohols are generated by producing hydrogen from a portion of the aqueous feedstock solution placed in contact with a first catalytic material at a temperature from about 80°C to 400°C, a weight hourly space velocity (WHSV) of at least about 1.0 gram of oxygenated hydrocarbon per gram of first catalytic material per hour and a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbons are condensed liquids, and then reacting the hydrogen with a second portion of the feedstock solution over a second catalytic material under conditions of temperature, pressure and weight hourly space velocity effective to produce one or more oxygenated hydrocarbons, such as diols and other polyols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and/or alcohols. The second portion of the feedstock solution will generally include both original oxygenated hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons resulting from the hydrogen production step, and may be contacted with the second catalytic material at a temperature from about 100°C to 300°C, a pressure from about 200 psig to about 1200 psig and a weight hourly space velocity of at least about 1.0 gram of oxygenated hydrocarbon per gram of

catalytic material per hour per hour. The resulting composition may generally include, without limitation, a multiphase composition of matter having a solid phase with a catalyst composition containing the first catalytic material and the second catalytic material, preferably platinum and iron, and a fluid phase containing water, glycerol, carboxylic acid, propylene glycol and carbon dioxide.

[0016] In another embodiment, reactor systems are provided for producing oxygenated compounds, such as diols or other polyols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and/or alcohols, from a polyol. The reactor system includes at least a first reactor bed adapted to receive an aqueous feedstock solution to produce hydrogen and a second reactor bed adapted to produce the oxygenated compounds from the hydrogen and a portion of the feedstock solution. The first reactor bed is configured to contact the aqueous feedstock solution in a condensed phase with a first catalytic material (described above) to provide hydrogen in a reactant stream. The second reactor bed is configured to receive the reactant stream for contact with a second catalytic material (described above) and production of the desired oxygenated compounds. In one preferred embodiment, the first catalytic material includes a Group VIII metal, while the second catalytic material is either iron, ruthenium, copper, rhenium, cobalt, nickel or alloys or mixtures thereof. The second reactor bed may be positioned within the same reactor vessel along with the first reaction bed or in a second reactor vessel in communication with a first reactor vessel having the first reaction bed. The reactor vessel preferably includes an outlet adapted to remove the product stream from the reactor vessel.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0017] Figure 1 is a graph depicting the thermodynamics ($\Delta G^{\circ}/RT$ versus temperature) for the production of CO and H_2 from vapor-phase reforming of CH_4, C_2H_6, C_3H_8 and C_6H_{14}; $CH_3(OH)$, $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$ and $C_6H_8(OH)_6$; and water-gas shift. Dotted lines show values of ln(P) for the vapor pressures versus

temperature of $CH_3(OH)$, $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$, and $C_6H_8(OH)_6$ (pressure in units of atm).

[0018] Figure 2 is a reaction schematic depicting reaction pathways for the production of H_2 and propylene glycol from glycerol.

[0019] Figure 3 is a reaction schematic depicting reaction pathways for the production of H_2 and propyl alcohol from glycerol.

[0020] Figure 4 is a reaction schematic depicting reaction pathways for the production of H_2 and hexanol from sorbitol.

[0021] Figure 5 is a schematic diagram illustrating a process for converting a polyol to a diol or alcohol using *in-situ* generated hydrogen.

[0022] Figure 6 is a schematic diagram illustrating a process for generating reaction products from a polyol using a reactor having a first reaction chamber for generating hydrogen and a second hydrogenation chamber.

[0023] Figure 7 is a schematic diagram illustrating a process for generating reaction products from a polyol with an added supplement using a reactor having a first reaction chamber for generating hydrogen and a second hydrogenation chamber.

[0024] Figure 8 is a schematic diagram of a reactor system that can be used to evaluate the generation of polyols from glycerol via aqueous-phase reforming; and

[0025] Figure 9 is a graph depicting the distribution of carbon products during aqueous phase reforming of glycerol over a modified platinum catalyst.

DETAILED DESCRIPTION

[0026] The present disclosure relates to methods and systems for reforming concentrations of biomass with water at low temperatures to produce propylene glycol, ethylene glycol and other polyols, diols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and/or alcohols using *in-situ* generated hydrogen. The hydrogen may be generated by reacting a portion of an aqueous feedstock solution containing the

biomass and water over a catalyst under aqueous phase reforming (APR) conditions. The hydrogen generated by APR may then be used to react with a second portion of the feedstock solution, including the oxygenated hydrocarbons derived from the production of the APR hydrogen, over a second catalyst under conditions appropriate to produce the desired products.

Abbreviations and Definitions:

[0027] "GC" = gas chromatograph or gas chromatography.

[0028] "GHSV" = gas hourly space velocity.

[0029] "psig" = pounds per square inch relative to atmospheric pressure (i.e., gauge pressure).

[0030] "Space Velocity" = the mass/volume of reactant per unit of catalyst per unit of time.

[0031] "TOF" = turnover frequency.

[0032] "WHSV" = weight hourly space velocity = mass of oxygenated compound per mass of catalyst per hour.

[0033] "WGS" = water-gas shift.

[0034] Aqueous-Phase Reforming (APR) is a catalytic reforming process that generates hydrogen-rich fuels from oxygenated compounds derived from biomass (glycerol, sugars, sugar alcohols, etc.). Various APR methods and techniques are described in U.S. Patent Nos. 6,699,457; 6,964,757 and 6,964,758; and U.S. Patent Application No. 11;234,727 (all to Cortright et al., and entitled "Low-Temperature Hydrogen Production from Oxygenated Hydrocarbons"); and U.S. Patent Application No. 6,953,873 (to Cortright et al., and entitled "Low Temperature Hydrocarbon Production from Oxygenated Hydrocarbons"); and commonly owned co-pending International Patent Application No. PCT/US2006/048030 (to Cortright et al., and entitled "Catalyst and Methods for Reforming Oxygenated Compounds"), all of which are incorporated herein by reference. The term "aqueous phase reforming" and "APR" shall generically denote the overall

reaction of an oxygenated compound and water to yield a hydrogen stream, regardless of whether the reactions takes place in the gaseous phase or in the condensed liquid phase. Where the distinction is important, it shall be so noted. "APR hydrogen" shall generically refer to the hydrogen produced by the APR process.

[0035] The APR process is preferably performed in the liquid phase, although it may also be carried out in a vapor phase reaction. APR can occur at temperatures where the water-gas shift reaction is favorable (e.g., 80°C to 400°C), making it possible to generate hydrogen with low amounts of CO in a single chemical reactor. Advantages of the APR process include: (i) the performance of the reaction at lower pressures (typically at 200 to 725 psig); (ii) the ability to generate a hydrogen-rich feedstock at lower temperatures without the need to volatilize water, which provides a major energy savings; (iii) the ability to operate at temperatures that minimize undesirable decomposition reactions typically encountered when carbohydrates are heated to elevated temperatures; and (iv) the utilization of agricultural derived feedstocks. The APR process takes advantage of the unique thermodynamic properties of oxygenated compounds having a favorable carbon-to-oxygen stoichiometry, especially hydrocarbons having a C:O ratio of 1:1 (the preferred ratio), to generate hydrogen at relatively low temperatures in a single reaction step.

[0036] The stoichoimetric reaction for reforming an oxygenated hydrocarbon having a C:O ratio of 1:1 to produce CO and H_2 is given by reaction 1.

$$C_nH_{2y}O_n \leftrightarrow nCO + yH_2 \quad (1)$$

[0037] Reaction conditions for producing hydrogen from hydrocarbons can be dictated by the thermodynamics for the steam reforming of alkanes to form CO and H_2 (reaction 2), and the water-gas shift reaction to form CO_2 and H_2 from CO (reaction 3).

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O \leftrightarrow nCO + (2n+1)H_2 \quad (2)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (3)$$

[0038] Figure 1 (constructed from thermodynamic data obtained from Chemical Properties Handbook, C.L. Yaws, McGraw Hill, 1999) shows changes in the standard Gibbs free energy ($\Delta G^{o}/RT$) associated with equation 2 for a series of alkanes (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_6H_{14}), normalized per mole of CO produced. It can be seen that the steam reforming of alkanes is thermodynamically favorable (i.e., negative values of $\Delta G^{o}/RT$) only at temperatures higher than 675 K (402°C).

[0039] Relevant oxygenated hydrocarbons having a C:O ratio of 1:1, such as methanol (CH_3OH), ethylene glycol ($C_2H_4(OH)_2$), glycerol ($C_3H_5(OH)_3$), and sorbitol ($C_6H_8(OH)_6$), are also illustrated. On Figure 1, dotted lines show values of ln(P) for the vapor pressures versus temperature of $CH_3(OH)$, $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$, and $C_6H_8(OH)_6$ (pressure in units of atm). Figure 1 shows that steam reforming of these oxygenated hydrocarbons to produce CO and H_2 is thermodynamically favorable at significantly lower temperatures than those required for alkanes with similar numbers of carbon atoms. Figure 1 also shows that the value of $\Delta G^{o}/RT$ for water-gas shift of CO to CO_2 and H_2 is more favorable at similarly low temperatures. Consequently, it is possible to reform oxygenated hydrocarbons with favorable C:O ratios at low-temperatures to form CO and H_2, and subsequently H_2 and CO_2, in a single-step catalytic process.

[0040] While Figure 1 shows that the conversion of oxygenated compounds in the presence of water to H_2 and CO_2 is highly favorable at low temperatures, the subsequent reaction of H_2 and oxygenated compounds to form alkanes (C_nH_{2n+2}) and water is also highly favorable at low temperatures.

$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad (4)$$

[0041] In a first embodiment, methods for generating oxygenated compounds are provided. The methods preferably include the steps of (a) contacting a first catalytic material with a first portion of an aqueous feedstock solution containing water and water soluble oxygenated hydrocarbons to form APR hydrogen, and (b) contacting the APR hydrogen and a second portion of the feedstock solution over

a second catalytic material to produce a reaction product that includes, without limitation, a polyol, diol, ketone, aldehyde, carboxylic acid and/or alcohol. The second portion of the feedstock solution preferably includes oxygenated hydrocarbons derived from the production of the APR hydrogen in addition to oxygenated hydrocarbons included in the original feedstock solution, but may also include portions of the feedstock solution without oxygenated hydrocarbons generated during APR hydrogen formation. The first catalytic material is preferably an aqueous phase reforming (APR) catalyst, and the second catalytic material is preferably a material capable of catalyzing hydrogenation reactions. Unless otherwise indicated, any discussion of hydrogenation catalysts and APR catalysts herein are non-limiting examples of suitable catalytic materials.

[0042] As described more fully below, the more thermodynamically favored reaction consumes APR hydrogen to yield a mixture of polyols, diols, ketones, aldehydes and/or alcohols. Under favorable conditions, the processes and reactor systems described below may yield a mixture predominantly comprising one or more oxygenated compounds, such as diols and other polyols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and/or alcohols. For example, processes and reactor systems described herein may provide a carbon containing reaction product with more than 50% of one or more polyols, such as propylene glycol. Preferably, substantially all of the APR hydrogen generated *in-situ* by the APR process is consumed during the reaction with the oxygenated hydrocarbons over the second catalytic material, without the addition of pure hydrogen from an external source.

[0043] Figures 2, 3 and 4 show schematic representations of possible reaction pathways for the formation of both H_2 and polyols, diols, ketones and alcohols from oxygenated hydrocarbons over a metal catalyst. In general, hydrogen formation involves dehydrogenation and subsequent rearrangement steps that form intermediates containing carbon atoms unbound to oxygen atoms. The carbohydrate first undergoes dehydrogenation to provide adsorbed intermediates, prior to cleavage of C-C or C-O bonds. Subsequent cleavage of C-C bonds leads to the formation of CO and H_2, with the CO then reacting with water to form CO_2

and H_2 by the water-gas shift (WGS) reaction. The formation of polyols, diols, ketones, carboxylic acids, aldehydes, and/or alcohols follows where the hydroxyl groups of the oxygenated hydrocarbon are removed via a dehydration mechanism with subsequent hydrogenation with the hydrogen formed above. It's also possible to form polyols, diols, ketones and/or alcohols on the metal catalyst by first cleaving C-O bonds in adsorbed carbohydrate intermediates. The intermediates can then be converted to the polyol, diol, ketone, carboxylic acid, aldehyde, and/or alcohol depending on the catalyst and reaction conditions.

Feedstock Solution

[0044] The preferred feedstock includes water-soluble oxygenated hydrocarbons derived from biomass. As used herein, the term "biomass" refers to, without limitation, organic materials produced by plants (such as leaves, roots, seeds and stalks), and microbial and animal metabolic wastes. Common sources of biomass include: (1) agricultural wastes, such as corn stalks, straw, seed hulls, sugarcane leavings, bagasse, nutshells, and manure from cattle, poultry, and hogs; (2) wood materials, such as wood or bark, sawdust, timber slash, and mill scrap; (3) municipal waste, such as waste paper and yard clippings; and (4) energy crops, such as poplars, willows, switch grass, alfalfa, prairie bluestream, corn, soybean, and the like. The feedstock may be fabricated from biomass by any means now known or developed in the future, or may be simply byproducts of other processes, such as crude glycerol from biodiesel production.

[0045] The oxygenated hydrocarbons may be any hydrocarbon having at least two carbon atoms and at least one oxygen atom. In the preferred embodiment, the oxygenated hydrocarbon is water-soluble and has from 2 to 12 carbon atoms, and more preferably from 2 to 6 carbon atoms. The oxygenated hydrocarbon also preferably has an oxygen-to-carbon ratio ranging from 0.5:1 to 1.5:1, including ratios of 0.75:1.0, 1.0:1.0, 1.25:1.0, 1.5:1.0 and other ratios there between. In the most preferred embodiment, the oxygenated hydrocarbons have an oxygen-to-carbon ratio of 1:1. Nonlimiting examples of preferred water-soluble oxygenated hydrocarbons include 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, alditols, sugars, sugar alcohols, cellulosics, lignocellulosics, saccharides, starches, polyols and the like. Most preferably, the oxygenated hydrocarbon is sugar, sugar alcohols, cellulose, saccharides and glycerol.

[0046] The oxygenated hydrocarbon is combined with water to provide an aqueous feedstock solution having a concentration effective for causing the formation of the desired reaction products. The water may be added either prior to contacting the oxygenated hydrocarbon to the APR catalyst or at the same time as contacting the oxygenated hydrocarbon to the APR catalyst. In the preferred embodiment, the water is combined with the oxygenated hydrocarbon to form an aqueous solution prior to contacting the APR catalyst for easier processing, but it is also recognized that the oxygenated hydrocarbon may also be placed into solution and then supplemented with water at the time of contact with the APR catalyst to form the aqueous feedstock solution. 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 feedstock modifiers described herein, such as alkali or hydroxides of alkali or alkali earth salts or acids. The feedstock solution may also contain negligible amounts of hydrogen, preferably less than about 1 bar (14.5 psi). In the preferred embodiments, hydrogen is not added to the feedstock.

[0047] The water-to-carbon ratio in the solution is preferably from about 0.5:1 to about 7:1, including ratios there between such as 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, and any ratios there between. The feedstock solution may also be characterized as a solution having at least 20 weight percent of the total solution as an oxygenated hydrocarbon. For example, the solution may include one or more oxygenated hydrocarbons, with the total concentration of the oxygenated hydrocarbons in the solution being at least about 20%, 30%, 40%, 50%, 60% or greater by weight, including any percentages between, and depending on the oxygenated

hydrocarbons used. More preferably the feedstock solution includes at least about 20%, 30%, 40%, 50%, or 60% of glycerol by weight, including any percentages between. Water-to-carbon ratios and percentages outside of the above stated ranges are also included within the scope of this invention.

Hydrogen Production

[0048] The APR hydrogen is produced from the feedstock under aqueous phase reforming conditions. The reaction temperature and pressure are preferably selected to maintain the feedstock in the liquid phase. However, it is recognized that temperature and pressure conditions may also be selected to more favorably produce hydrogen in the vapor-phase. In general, the APR reaction and subsequent hydrogenation reactions should be carried out at a temperature at which the thermodynamics of the proposed reaction are favorable. The pressure will vary 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.

[0049] For vapor phase reactions, the reaction 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.

[0050] For liquid phase reactions, the reaction temperature may be from about 80°C to about 400°C, and the reaction pressure from about 72 psig to about 1300 psig. Preferably, the reaction temperature is between about 120°C and about 300°C, and more preferably between about 150°C and about 270°C. The reaction pressure is preferably between about 72 and 1200 psig, or between about 145 and 1200 psig, or between about 200 and 725 psig, or between about 365 and 600 psig.

Because the hydrogen is produced *in-situ*, the pressure is provided by a pumping mechanism that also drives the feedstock solution through the reactor system.

[0051] The condensed liquid phase method may also optionally be performed using a modifier that increases the activity and/or stability of the first and/or the second catalytic material(s) (i.e., 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 between, and more preferably at a pH of from about 4.0 to about 10.0. 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.

[0052] Alkali or alkali earth salts may also 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 4.0 to about pH 10.0 can improve hydrogen selectivity of reforming reactions.

[0053] The addition of acidic compounds may also provide increased selectivity to the desired reaction products in the hydrogenation reactions described below. 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 1.0 and about pH 4.0. Lowering the pH of a feed stream in this manner may increase the proportion of diols, polyols, ketones, carboxylic acids, aldehydes, alcohols or alkanes in the final reaction products.

[0054] In general, the reaction should be conducted under conditions where the residence time of the feedstock solution over the APR catalyst is appropriate to generate an amount of APR hydrogen sufficient to react with a second portion of

the feedstock solution over the hydrogenation catalyst to provide the desired products. For example, in one embodiment, the WHSV for the reaction may be at least about 1.0 gram of oxygenated hydrocarbon per gram of APR catalyst, and preferably between about 1.0 to 5.0 grams of oxygenated hydrocarbon per gram of APR catalyst, and more preferably between about 1.9 to 4.0 grams of oxygenated hydrocarbon per gram of APR catalyst.

APR Catalyst

[0055] The first catalytic material is preferably an APR catalyst, typically a heterogeneous catalyst capable of catalyzing the reaction of water and oxygenated hydrocarbons to form hydrogen under the conditions described above. The preferred APR catalyst includes at least one Group VIIIB transition metal, and any alloy or mixtures thereof. Preferably, the APR catalyst includes at least one Group VIIIB transition metal in combination with at least one second metal selected from Group VIIIB, Group VIIB, Group VIB, Group VB, Group IVB, Group IIB, Group IB, Group IVA or Group VA metals. The preferred Group VIIB metal includes rhenium, manganese, or combinations thereof. The preferred Group VIB metal includes chromium, molybedum, tungsten, or a combination thereof. The preferred Group VIIIB metals include platinum, rhodium, ruthenium, palladium, nickel, or combinations thereof.

[0056] Preferred loading of the primary Group VIIIB metal is in the range of 0.25 wt% to 25 wt% on carbon, with weight percentages of 0.10% and 0.05% increments between, such as 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% and 20.00%. The preferred atomic ratio of the second metal is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios there between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1.

[0057] A preferred catalyst composition is further achieved by the addition of oxides of Group IIIB, and associated rare earth oxides. In such event, the preferred components would be oxides of either lanthanium or cerium. The preferred atomic ratio of the Group IIIB compounds to the primary Group VIIIB

metal is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including ratios there between, such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1.

[0058] Unless otherwise specified, the recitation of an APR bimetallic 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 stoichoimetric 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 stoichoimetric molar ratio. Accordingly, particularly preferred catalytic compositions are bimetallic metal compositions described by the formula X:Y, where X is a Group VIIIB metal and Y is a Group VIIIB, Group VIIB, Group VIB, Group VB, Group IVB, Group IIB, Group IB, Group IVA or Group VA 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, the catalysts designated "Re:Rh" herein include catalysts such as $Re_{1.0}Rh_{1.0}$, $Re_{1.0}Rh_{3.8}$, $Re_{1.0}Rh_{2.0}Ce_{2.0}$, $Re_{1.0}Rh_{1.0}Ce_{1.0}$, and $Re_{1.0}Rh_{1.0}La_{3.0}$.

[0059] In preferred embodiments, the catalyst system may include a support suitable for suspending the catalyst in the feedstock solution. The support should be one that provides a stable platform for the chosen catalyst and the reaction conditions. The support may take any form which is stable at the chosen reaction conditions to function at the desired levels, and specifically stable in aqueous feedstock solutions. Such supports include, without limitation, carbon, silica, silica-alumina, alumina, zirconia, titania, ceria, vanadia and mixtures thereof. Furthermore, nanoporous supports such as zeolites, carbon nanotubes, or carbon fullerene may be utilized. Particularly useful catalyst systems include, without limitation, platinum supported on silica, platinum supported on silica-alumina, platinum supported on alumina, nickel supported on silica-alumina, nickel supported on alumina, ruthenium supported on silica-alumina, ruthenium supported on alumina, palladium supported on silica-alumina, and nickel-platinum

21

supported on silica-alumina. In one embodiment, the APR catalyst system is platinum on silica-alumina or silica, with the platinum being further alloyed or admixed with nickel, ruthenium, copper, iron or rhenium. In another embodiment, the APR catalyst system is nick on silica-alumina or silica, with the nickel being further alloyed or admixed with copper, rhenium, ruthenium or iron.

[0060] One particularly preferred catalyst support is carbon, especially carbon supports having 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. Another preferred support is granulated activated carbon produced from coconuts.

[0061] The support may also be treated or modified to enhance its properties. For example, the support may 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 affect catalytic efficiency. The support may also be modified, for example, by treating it with sulfates, phosphates, tungstenates, and silanes. For carbon supports, the carbon may be pretreated with steam, oxygen (from air), inorganic acids or hydrogen peroxide to provide more surface oxygen sites. The preferred pretreatment would be to use either oxygen or hydrogen peroxide. The pretreated carbon may also 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 APR catalyst system may be prepared using 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, etc.

Oxygenated Compound Production

[0063] Various oxygenated compounds may be produced by the preferred methods and reactor systems. For example, the reaction products may include one or more diols or other polyols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and alcohols derived from the reaction of the *in-situ* generated APR hydrogen with a portion of the remaining feedstock solution over a second catalytic material, preferably a hydrogenation catalyst, under conditions of reaction temperature, reaction pressure and weight hourly space velocity (WHSV) effective to produce the desired reaction products. The temperature and pressure are preferably selected to conduct the reaction in the liquid phase. It is recognized, however, that temperature and pressure conditions may also be selected to more favorably produce the desired products in the vapor-phase. In general, the reaction should be conducted at a temperature where the thermodynamics of the proposed reaction are favorable. The pressure will vary with the temperature and WHSV. 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] For liquid phase reactions, the reaction temperature may be from about 100°C to about 300°C, and the reaction pressure from about 72 psig to about 1300 psig. Preferably, the reaction temperature is between about 120°C and about 270°C, and more preferably between about 200°C and about 270°C. The reaction pressure is preferably between about 72 and 1200 psig, or between about 145 and 1200 psig, or between about 200 and 725 psig, or between about 365 and 600 psig.

[0065] For vapor phase reactions, the reaction 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 300°C for vapor phase reactions.

[0066] The condensed liquid phase method of the present invention may also 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 between, and more preferably at a pH of from about 4.0 to about 10.0. 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.

[0067] In general, the reaction should be conducted under conditions where the residence time of the feedstock solution over the catalyst is appropriate to generate the desired products. For example, the WHSV for the reaction may be at least about 1.0 gram of oxygenated hydrocarbon per gram of catalyst per hour, and preferably between about 1.0 to 5.0 grams of oxygenated hydrocarbon per gram of catalyst per hour, and more preferably between about 1.9 to 4.0 grams of oxygenated hydrocarbon per gram of catalyst per hour.

Hydrogenation Catalyst

[0068] The second catalytic material is preferably a heterogeneous hydrogenation catalyst capable of catalyzing the reaction of hydrogen and oxygenated hydrocarbons to produce the desired reaction products. The preferred hydrogenation catalyst may include copper or at least one Group VIIIB transition metal, and any alloys or mixtures thereof. The catalyst may also be constructed to include either copper or at least one Group VIIIB transition metal as a first metal, and at least one second metal from the selection of Group VIIIB, Group VIIB, Group VIB, Group VB, Group IVB, Group IIB, Group IB, Group IVA or Group VA metals. The preferred Group VIIB metal includes rhenium, manganese, or combinations thereof. The preferred Group VIB metal includes chromium,

molybdenum, tungsten, or a combination thereof. The preferred Group VIIIB metals include platinum, rhodium, ruthenium, palladium, nickel, or combinations thereof. In one embodiment, the preferred catalyst includes iron or rhenium and at least one transition metal selected from iridium, nickel, palladium, platinum, rhodium and ruthenium. In another embodiment, the catalyst includes iron, rhenium and at least copper or one Group VIIIB transition metal.

[0069] The second catalytic material is preferably a hydrogenation catalyst that is different from the first catalytic material, which is preferably an APR catalyst, or a second catalyst capable of working in parallel with or independently of the APR catalyst. The hydrogenation catalyst may also be a bi-functional catalyst. For example, acidic supports (e.g., supports having low isoelectric points) are able to catalyze dehydration reactions of oxygenated compounds, followed by hydrogenation reactions on metallic catalyst sites in the presence of H_2, again leading to carbon atoms that are not bonded to oxygen atoms. The bi-functional dehydration/ hydrogenation pathway consumes H_2 and leads to the subsequent formation of various polyols, diols, ketones, aldehydes and alcohols. Examples of such catalysts include tungstated zirconia, titania zirconia, sulfated zirconia, acidic alumina, silica-alumina, and heteropolyacid supports. Heteropolyacids are a class of solid-phase acids exemplified by such species as $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_6P2W_{18}O_{62}$, and the like. Heteropolyacids are solid-phase acids having a well-defined local structure, the most common of which is the tungsten-based Keggin structure. The Keggin unit comprises a central PO_4 tetrahedron, surrounded by 12 WO_6 octahedra. The standard unit has a net (-3) charge, and thus requires 3 cations to satisfy electroneutrality. If the cationic are protons, the material functions as a Brønsted acid. The acidity of these compounds (as well as other physical characteristics) can be "tuned" by substituting different metals in place of tungsten in the Keggin structure. See, for example, Bardin et al. (1998) "Acidity of Keggin-Type Heteropolycompounds Evaluated by Catalytic Probe Reactions, Sorption Micro-calorimetry and Density

Functional Quantum Chemical Calculations," *J. or Physical Chemistry B*, 102:10817-10825.

[0070] Similar to the APR catalyst, the hydrogenation catalyst may be adhered to a support as described above. The support may be the same support as used for the APR catalyst or a support specific to the hydrogenation catalyst as selected for the desired reaction outcome.

[0071] Preferred loading of the copper or primary Group VIIIB metal is in the range of 0.25 wt% to 25 wt% on carbon, with weight percentages of 0.10% and 0.05% increments between, such as 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% and 20.00%. The preferred atomic ratio of the second metal is in the range of 0.25-to-1 to 10-to-1, including any ratios between such as 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, and 7.50-to-1. In one embodiment, the hydrogenation catalyst includes iron (Fe), a Group VIIIB metal, with an atomic ratio of Fe to the primary Group VIIIB metal from 0.25-to-1 to 10-to-1. If the catalyst is adhered to a support, the combination of the catalyst and the support is from 0.25 wt% to 10 wt% of the copper or primary Group VIIIB metal.

[0072] The heterogeneous catalyst may also be combined with the APR catalyst to form a mixture so as to allow the APR reaction and the hydrogenation reaction to occur simultaneously, or nearly simultaneously, in a single reactor vessel. In such event, the recitation of a bimetallic catalyst composition as "X:Y", where X is an APR catalyst and Y is a hydrogenation catalyst, shall refer to a group of catalyst compositions comprising at least APR catalyst X and hydrogenation catalyst Y, in any suitable stoichoimetric combination and including other materials when indicated. For example, the catalysts designated "Pt:Fe" includes the mixture $Pt_{1.0}Fe_{1.0}$ and $Pt_{2.5}Fe_{1.0}$. Particularly preferred catalysts include $Pt_{1.0}Ni_{1.0}Fe_{1.0}$ and $Pt_{1.0}Fe_{1.0}Cu_{1.0}$, where Pt and Pt:Ni represent the APR catalyst and Fe and Fe:Cu represent the hydrogenation catalyst.

[0073] The preferred atomic ratio of the APR catalyst (first catalytic material) to the hydrogenation catalyst (second catalytic material) is in the range of 5:1 to

1:5, such as, without limitation, 4.5:1, 4.0:1,3.5:1, 3.0:1, 2.5:1, 2.0:1, 1.5:1, 1:1, 1:1.5, 1:2.0, 1:2.5, 1:3.0, 1:3.5, 1:4.0, 1:4.5, and any amounts there between. For example, in one embodiment, a catalyst mixture is provided the APR catalyst including platinum and the hydrogenation catalyst including iron (Pt:Fe) at a ratio of 1:1. If the catalyst mixture is adhered to a support, the combination of the catalyst and the support may be from 0.25 wt% to 10 wt% of the mixture.

[0074] The hydrogenation catalyst system, whether alone or mixed with the APR catalyst, may be prepared using conventional methods known to those in the art. Such methods include evaporative impregnation, incipient wetting, 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, etc.

Reactor

[0075] The reaction system can be configured such that the flow direction of the aqueous feedstock solution can be selected to ensure maximal interaction of the *in-situ* generated hydrogen with the feedstock solution. For example, the reactor may be designed so that an APR catalyst and a hydrogenation catalyst are stacked in a single reaction vessel, or separated so that the APR catalyst and hydrogenation catalyst are in separate reaction vessels. The reactor may also be designed to accommodate multiple APR catalysts and hydrogenation catalysts so as to allow for optimal production of more than one reaction product. The reactor system may also include additional inlets to allow for the introduction of supplemental materials to further advance or direct the reaction to the desired reaction products, and to allow for the recycling of reaction byproducts for use in the reforming process.

[0076] The reactor may be designed so that the feedstock solution flows horizontally, vertical or diagonally to the gravitational plane so as to maximize the

efficiency of the system. In systems where the feedstock solution flows vertically or diagonally to the gravitational plan, the feedstock solution may flow either against gravity (up-flow system) or with gravity (down-flow system). In one preferred embodiment, the reactor is designed as an up-flow system such that the feedstock solution flows through the reactor in an upwards direction. In this embodiment, the feedstock solution first contacts a first reaction bed containing the APR catalyst to produce APR hydrogen. Due to the configuration of the reactor, the APR hydrogen is then able to, under certain conditions, percolate through a second reaction bed containing the hydrogenation catalyst at a rate greater than or equal to the feedstock solution to maximize the interaction of the feedstock solution with the hydrogen and hydrogenation catalyst.

[0077] In a reactor with a single chamber, the APR catalyst and hydrogenation catalyst may be placed in a stacked configuration to allow the feedstock solution to first contact the APR catalyst and then the hydrogenation catalyst, or a series of hydrogenation catalysts depending on the desired reaction products. The reaction beds for the APR catalyst and hydrogenation catalyst, or catalysts, may also be placed side-by-side dependent upon the particular flow mechanism employed, such as a horizontal flow system. In either case, the feedstock solution may be introduced into the reaction vessel through one or more inlets, and then directed across the catalysts for processing. In the preferred embodiment, the feedstock solution is directed across the APR catalyst to produce APR hydrogen, and then both the APR hydrogen and the remaining feedstock solution are directed across the hydrogenation catalyst, or catalysts, to produce the desired reaction products. In embodiments employing a mixture of APR catalyst and hydrogenation catalyst, the generation of the APR hydrogen and the reaction products may occur simultaneously or in parallel.

[0078] In a separate reactor configuration, the reactor may be designed to allow for APR hydrogen production to occur in a reaction bed in one reaction vessel with the reaction products generated in another reaction vessel. The reaction vessels may be configured to run in parallel or sequentially. In a parallel

configuration, the feedstock solution may be separated to direct a first portion of the feedstock solution to the hydrogen reaction bed where APR hydrogen is produced, and a second portion to a hydrogenation reaction bed where the desired reaction products are produced using APR hydrogen generated by the hydrogen reaction vessel. Alternatively, the reactor may be configured to accommodate the use of two separate feedstock solutions, with the first feedstock solution directed to the hydrogen reaction vessel and the second feedstock solution directed to the hydrogenation reaction vessel. In a sequential configuration, the reactor may be designed so that the feedstock solution flows through the hydrogen reaction vessel and into the hydrogenation reaction vessel. In either of these systems, because the APR hydrogen is produced *in-situ*, the pressure is provided by a pumping mechanism that also drives the feedstock solution through the reactor chambers.

Supplemental Materials

[0079] Supplemental materials and compositions ("supplements") may be added to the feedstock solution at various stages of the process in order to enhance the reaction or to drive it to the production of the desired reaction products. Supplements may include, without limitation, acids, salts and additional hydrogen or feedstock. Such supplements may be added directly to the feedstock stream prior to or contiguous with contacting the hydrogenation catalyst, or directly to the reaction bed for the hydrogenation reaction.

[0080] In one embodiment, the supplement may include an additional feedstock solution for providing additional oxygenated hydrocarbons for the hydrogenation reaction. The feedstock may include any one or more oxygenated hydrocarbons listed above, including any one or more sugar alcohols, glucose, polyols, glycerol or saccharides. For instance, the supplemental material may include glycerol. In this embodiment, crude glycerol is used to initiate the reaction and to produce hydrogen so as to avoid polluting the hydrogenation catalyst with contaminants from the crude glycerol. Purified glycerol is then added to the feedstock solution prior to or at the same time the original feedstock solution is placed in contact with the hydrogenation catalyst to increase the

29

oxygenated hydrocarbons available for processing. It is anticipated that the opposite may be employed with the crude glycerol serving as the supplement depending on the characteristics of the APR catalyst and hydrogenation catalyst.

[0081] In another embodiment, the supplement may include byproducts of the present invention recycled for further processing. The byproducts may include diols, polyols, ketones, aldehydes, carboxylic acids, alcohols and other products generated by the practice of the present invention. For example, the desired reaction product of one embodiment of the present invention is propylene glycol. However, the production of propylene glycol may also result in the production of other polyols, ketones, aldehydes, alcohols and carboxylic acids. The polyols may be recycled and added back into the feedstock solution prior to contact with the hydrogenation catalysts in order to provide supplemental oxygenated hydrocarbons for conversion to propylene glycol. Similarly, ketones and alcohols may be added to the feedstock solution prior to contact with the APR catalyst to further supplement the production of hydrogen.

[0082] In another embodiment, the supplemental material may include acids and salts. The addition of acidic compounds may provide increased selectivity to the desired reaction products. In the preferred embodiments, the water-soluble acid may include, without limitation, nitrate, phosphate, sulfate, 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 1.0 and about pH 4.0. Lowering the pH of a feed stream in this manner may increase the proportion of diols, polyols, ketones, alcohols or alkanes in the final reaction products.

[0083] In another embodiment, the supplement may include additional hydrogen added to the feedstock solution to supplement the APR hydrogen and to help drive the hydrogenation reaction to a desired reaction product. The term "supplemental hydrogen" refers to hydrogen that is not generated from the oxygenated hydrocarbons in the feedstock, such as hydrogen added to the feedstock from an external source. For example, supplemental hydrogen may be

30

added to the system for purposes of increasing the reaction pressure over the hydrogenation catalyst, or to increase the molar ratio of hydrogen to carbon and/or oxygen in order to enhance the production yield of certain reaction product types, such as ketones and alcohols. The supplemental hydrogen may be added at a molar ratio of supplemental hydrogen to APR hydrogen at amounts no greater than 1:1, and preferably no greater than 1:3, and more preferably no greater than 1:10, and still more preferably no greater than 1:20. In the most preferred embodiment, supplemental hydrogen is not added.

[0084] The amount of supplemental hydrogen to be added may also be calculated by considering the concentration of oxygenated hydrocarbons in the feedstock solution. Preferably, the amount of supplemental hydrogen added should provide a molar ratio of hydrogen atoms (i.e., 2 oxygen atoms per molecule of H_2 gas) to oxygen atoms in the oxygenated hydrocarbons to moles of less than or equal to 1.0. For example, where the feedstock is an aqueous solution consisting of glycerol (3 oxygen atoms), the amount of supplemental hydrogen added to the feedstock is preferably not more than about 1.5 moles of hydrogen gas (H2) per mole of glycerol (C3H8O3), and preferably not more than about 1.25, 1.0, 0.75, 0.50 or 0.25. In general, the amount of supplemental hydrogen added is preferably less than 0.75-times, and more preferably not more than 0.67, 0.50, 0.33, 0.30, 0.25, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05, 0.01 – times the amount of total hydrogen (APR hydrogen and supplemental hydrogen) that would provide a 1:1 atomic ratio of oxygen to hydrogen atoms.

[0085] The amount of APR hydrogen within a reactor may be identified or detected by any suitable method. The presence of APR hydrogen is determined based on the composition of the product stream as a function of the composition of the feedstock stream, the catalyst composition(s) and the reaction conditions, independent of the actual reaction mechanism occurring within the feedstock stream. The amount of APR hydrogen may be calculated based on the catalyst, reaction conditions (e.g., flow rate, temperature, pressure) and the contents of the feedstock and the reaction products. For example, the feedstock may be contacted

with the APR catalyst (e.g., platinum) to produce APR hydrogen in situ and a first reaction product stream in the absence of a hydrogenation catalyst. The feedstock may also be contacted with both the APR catalyst and the hydrogenation catalyst to produce a second reaction product stream. By comparing the composition of the first reaction product stream and the second reaction product stream at comparable reaction conditions, one may identify the presence of APR hydrogen and calculate the amount of APR hydrogen produced. For example, an increase in the amount of oxygenated compounds with greater degrees of hydrogenation in the reaction product compared to the feedstock components may indicate the production of APR hydrogen.

Reaction Products

[0086] The present invention provides new methods for generating polyols, diols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and alcohols in a single catalytic process using *in-situ* generated hydrogen. The polyols include, without limitation, diols, triols, 1,1,1tris(hydroxymethyl)-ethane (trimethylolethane), sorbitol and mannitol. The diols include, without limitation, ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, pentylene glycol, hexylene glycol, heptylene glycol, octylene glycol, nonylene glycol and decylene glycol. The triols include, without limitation, glycerol (glycerin), trimethylopropane, hexanetriol, 2-ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol (trimethylopropane). The ketones include, without limitation, acetone, propan-2-one, 2-oxopropanal, butan-2-one, butane-2,3-dione, 2-hydroxypropanal, 3-hydroxybutan-2-one, pentan-2-one, pentane-2,3-dione, pentane-2,4-dione, hexan-2-one, heptan-2-one, octan-2-one, nonan-2-one, decan-2-one, and isomers thereof. The carboxylic acids include, without limitation, lactic acid, butanoic acid, pentanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, and isomers and derivatives thereof, including hydroxylated derivatives such as 2-hydroxybutanoic acid. The aldehydes may include, without limitation, acetaldehyde, prionaldehyde, butyraldehyde, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonal, decanal, and isomers thereof. The alcohols include, without limitation,

32

methanol, ethanol, propyl alcohol, isopropyl alcohol, propanol, butyl alcohol, isobutyl alcohol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol.

[0087] The specific reaction products produced by the practice of the present invention will depend on various factors, including, without limitation, the feedstock solution, water concentration, reaction temperature, reaction pressure, the reactivity of the catalysts, and the flow rate of the feedstock solution as it affects the space velocity (the mass/volume of reactant per unit of catalyst per unit of time), gas hourly space velocity (GHSV), and weight hourly space velocity (WHSV).

[0088] Preferably, the feedstock and reaction stream are contacted with the first catalyst material and the second catalyst material, respectively, at a weight hourly space velocity (WHSV) that is high enough to produce a reaction product comprising one or more oxygenated hydrocarbons. It is believed that decreasing the WHSV below about 0.5 grams of the oxygenated hydrocarbons in the feedstock per hour may increase the amount of hydrocarbons in the reaction products. Therefore, the WHSV is preferably at least about 1.0 grams of the oxygenated hydrocarbons in the feedstock per hour, more preferably the WHSV is about 1.0 to 5.0 g/g hr, including a WHSV of about 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4.0, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4,5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 and 5.0 g/g hr. In one aspect, the feedstock comprises glycerol contacted with a first catalytic material at a WHSV of about 1.9 or 4.0 g glycerol/hour to produce a reaction product containing propylene glycol.

[0089] One skilled in the art will appreciate that varying the factors above, as well as others, will generally result in a modification to the reaction product yield. For example, an increase in flow rate, and thereby a reduction of feedstock exposure to the catalyst over time, will likely result in a decrease in the amount of hydrogen available for hydrogenation over the hydrogenation catalyst. An increase in flow rate may also limit the amount of time for hydrogenation to occur,

thereby causing increased yield for higher level diols and polyols, with a reduction in ketone and alcohol yields.

[0090] One skilled in the art may also modify the conditions above to enhance the efficiency of the system and improve the costs for manufacturing the desired reaction products. For example, modification of the water to oxygenated hydrocarbon ratio in the feedstock solution may improve the overall thermal efficiency of the process by limiting the need for external temperature controls. The process is thermally efficient if the process is run at feed concentration of greater than 20% by weight oxygenated compound, preferably greater than 30 wt%, more preferably greater than 40 wt% and most preferably greater than 50 wt%.

[0091] In one preferred embodiment, the present invention provides a method for producing a polyol from an aqueous feedstock solution comprising glycerol. Figure 2 shows the reaction schematic for the generation of propylene glycol from glycerol with *in-situ* hydrogen generation. In the reaction scheme of Figure 2, a portion of the glycerol is reacted with water under aqueous-phase reforming conditions to generate APR hydrogen and carbon dioxide byproduct (Pathway **1** in Figure 2). The stoichiometry for Pathway 1 is shown in reaction 5 below:

$$C_3H_8O_3\,[\text{glycerol}] + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7\,H_2 \qquad (5)$$

The generated APR hydrogen is then utilized for the dehydration/ hydrogenation reaction (Pathway **2** in Figure 2) for the selective generation of propylene glycol. The stoichiometry for Pathway 2 is shown in reaction 6 below:

$$C_3H_8O_3\,[\text{glycerol}] + H_2 \rightarrow C_3H_8O_2\,[\text{propylene glycol}] + H_2O \qquad (6)$$

In this step, a portion of the glycerol in the feedstock solution is contacted with a portion of the APR hydrogen over a hydrogenation catalyst under suitable aqueous phase reforming conditions to produce the polyols, such as ethylene glycol and propylene glycol. In the preferred embodiment, the combination of the two reaction pathways occurs according to the overall reaction shown in reaction 7.

$$1.14C_3H_8O_3 \rightarrow C_3H_8O_2 + 0.43CO_2 + 0.57H_2O \quad (7)$$

From this theoretical stoichiometry, 0.14 molecules of glycerol must be reformed to generate enough APR hydrogen to hydrogenate one molecule of glycerol to propylene glycol.

[0092] In another embodiment, the present invention provides a method for producing an alcohol from an aqueous feedstock solution comprising glycerol. Figure 3 provides a schematic illustration showing a process for converting glycerol to an alcohol with *in-situ* hydrogen generation. In this process, glycerol is simultaneously (i.e., Steps 1 and 2 performed concurrently over a single reactor bed) converted to APR hydrogen and an alcohol (and other APR reaction products such carbon monoxide, carbon dioxide, propylene glycol, methane, ethane, propane). The stoichiometry for Pathway 1 is shown in reaction 8 below:

$$C_3H_8O_3\,[\text{glycerol}] + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7\,H_2 \quad (8)$$

The stoichiometry for Pathway 2 is shown in reaction 9 below:

$$C_3H_8O_3\,[\text{glycerol}] + 2H_2 \rightarrow C_3H_8O\,[\text{propyl alcohol}] + 2H_2O \quad (9)$$

The overall reaction stoichiometry to generate 1 molecule of propyl alcohol is shown in reaction 10 below:

$$1.28C_3H_8O_3\,[\text{glycerol}] \rightarrow C_3H_8O\,[\text{propyl alcohol}] + 0.86CO_2 + 1.14\,H_2O \quad (10)$$

From this theoretical stoichiometry, 0.28 molecules of glycerol must be reformed to generate enough APR hydrogen to hydrogenate one molecule of glycerol to propyl alcohol.

[0093] In yet another embodiment, methods for producing an alcohol from an aqueous feedstock solution comprising sorbitol are provided. Figure 4 also provides a schematic illustration showing a process for converting sorbitol to an alcohol with *in-situ* hydrogen generation. In this process, sorbitol is converted simultaneously (i.e., Steps 1 and 2 performed concurrently over a single reactor bed) to hydrogen and an alcohol (and other APR reaction products such as carbon

monoxide, carbon dioxide, methane, ethane, propane, butane, pentane, and hexane). The stoichiometry for Pathway 1 is shown in reaction 11 below:

$$C_6H_{14}O_6\,[\text{sorbitol}] + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 13\,H_2 \qquad (11)$$

The stoichiometry for Pathway 2 is shown in reaction 12 below:

$$C_6H_{14}O_6\,[\text{sorbitol}] + 5H_2 \rightarrow C_6H_{14}O\,[\text{hexanol}] + 5H_2O \qquad (12)$$

The overall reaction stoichiometry to generate 1 molecule of hexanol is shown in reaction 13 below:

$$1.38C_6H_{14}O_6\,[\text{sorbitol}] \rightarrow C_6H_{14}O\,[\text{hexanol}] + 2.30CO_2 + 2.69\,H_2O \qquad (13)$$

From this theoretical stoichiometry, 0.38 molecules of sorbitol is reformed to generate enough APR hydrogen to hydrogenate one molecule of sorbitol to hexanol.

[0094] One preferred method of generating an oxygenated compound comprises the steps of: contacting a first catalytic material comprising one or more Group VIII metals with a first portion of an aqueous feedstock solution comprising water and at least one water soluble oxygenated hydrocarbon having two or more carbon atoms, at: a temperature of about 80°C to 400°C; a weight hourly space velocity of at least about 1.0 gram of the oxygenated hydrocarbon per gram of the first catalytic material per hour; and a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbons are condensed liquids, to produce aqueous phase reforming (APR) hydrogen; and reacting the APR hydrogen with a second portion of the feedstock solution over a second catalytic material, the second catalytic material different than the first catalytic material and selected from the group consisting of: iron, ruthenium, copper, rhenium, cobalt, nickel, alloys thereof, and mixtures thereof, at: a temperature of about 100°C to 300°C; and a pressure of about 200 psig to about 1200 psig, to produce a reaction product comprising one or more oxygenated compounds selected from the group consisting of a polyol, a diol, a ketone, an aldehyde, a carboxylic acid and an alcohol. In one aspect, the first portion of the feedstock solution and/or the second portion of the feedstock

36

solution are contacted with the first catalytic material and the second catalytic material in a reactor vessel at a temperature of about 200°C to 270°C, including 210°C, 220°C, 230°C, 240°C, 250°C, 260°C and intervals of 1°C between 200°C and 270 °C. In another aspect, the second portion of the feedstock solution is contacted with the APR hydrogen and the second catalytic material at a pressure greater than about 365 psig (e.g., 365-1,200 psig), preferably greater than 400 psig (e.g., 478 psig or 400 – 1,200 psig) or greater than 500 psig (e.g., 585 psig or 500 – 1,200 psig). The feedstock is preferably passed through a reactor at a weight hourly space velocity (WHSV) selected to provide a product stream comprising one or more oxygenated compounds, including at least one of: a polyol, a ketone, an aldehyde, a carboxylic acid, and an alcohol. For example the WHSV may be about 1.0 to 5.0 grams (including 1.0 – 4.0, 1.0 – 3.0, 1.0 – 2.0, 2.0 – 5.0, 3.0 - 5.0, 4.0 – 5.0 and any other interval of 0.1 therebetween) of the oxygenated hydrocarbon(s) in the feedstock per gram of the catalytic mixture per hour.

[0095] Another preferred method of generating propylene glycol comprises the step of contacting a heterogeneous catalyst system comprising one or more Group VIII metals (e.g., one or more metals including platinum) and a hydrogenation catalyst with an aqueous feedstock solution comprising water and a water-soluble oxygenated hydrocarbon (e.g., glycerol or sorbitol) at a temperature and pressure suitable to maintain the feedstock in a liquid phase (e.g., including temperatures of about 100 °C to 300°C) at a weight hourly space velocity of at least about 1.0 gram of the water-soluble oxygenated hydrocarbon per gram of the heterogeneous catalyst per hour and a pressure where the feedstock remains a condensed liquid to produce a reaction product comprising one or more oxygenated compounds, such as a polyol (e.g., propylene glycol), an aldehyde, a ketone, a carboxylic acid (e.g., lactic acid) and/or an alcohol. The heterogeneous catalyst system may include a first catalyst material containing a Group VIII metal or any suitable APR catalyst, and a second catalyst containing a hydrogenation catalyst. The heterogeneous catalyst system may be a catalytic mixture of the Group VIII metal and the hydrogenation catalyst. The heterogeneous catalyst system may also be two

37

separate catalytic materials, including an APR catalyst and a hydrogenation catalyst, contacted separately or together with the feedstock. Preferably the heterogeneous catalyst system includes the first catalytic material (e.g., an APR catalyst containing at least one Group VIII metal) and the second catalytic material (e.g., a hydrogenation catalyst) in a molar ratio of 5:1 to 1:5, including ratios of 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 and ratio intervals of 0.1 between 5:1 and 1:5.

[0096] In certain aspects of the preferred embodiments, the first catalytic material comprises at least one transition metal selected from the group consisting of platinum, nickel, palladium, ruthenium, rhodium, rhenium, iridium, alloys thereof, and mixtures thereof. Alternatively, the first catalytic material may also be selected from one of more of the following groups: platinum, nickel, palladium, ruthenium, rhodium, rhenium, iridium and mixtures thereof; platinum, nickel, palladium, ruthenium, rhodium, rhenium, iridium and alloys thereof; platinum, nickel, palladium, ruthenium, rhodium, rhenium, iridium, alloys thereof, and mixtures thereof; platinum, nickel, palladium, ruthenium, rhodium, iridium, alloys thereof and mixtures thereof; platinum, nickel, palladium, rhenium, iridium, alloys thereof, and mixtures thereof; nickel, palladium, ruthenium, rhodium, rhenium, iridium, alloys thereof, and mixtures thereof; and nickel, palladium, ruthenium, rhodium, iridium, alloys thereof, and mixtures thereof.

[0097] In certain aspects of the preferred embodiments, the second catalytic material is selected from one or more of the following groups: iron, nickel, ruthenium, and cobalt; iron, ruthenium, and cobalt; iron, nickel, and cobalt; iron, nickel, and ruthenium; nickel, ruthenium, and cobalt; iron, nickel and ruthenium; and iron and cobalt. Preferably, the second catalytic material is different from the first catalytic material.

[0098] Optionally, the first catalytic material and/or the second catalytic material may be adhered to one or more suitable support materials, such as a support with Bronsted acid sites. The support may comprise carbon. Also optionally, the heterogeneous catalyst may consist essentially of (or consist of) about 5wt% iron and platinum in a molar ratio of about 1:1 on an activated carbon

38

support; the feedstock may comprise at least about 20wt% (including 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%, and amounts of 1% therebetween) of one or more oxygenated hydrocarbon(s) such as glycerol and/or sorbitol; the feedstock may be contacted with the heterogeneous catalyst at a weight hourly space velocity of about 1.0 to 5.0 grams of glycerol per gram of the heterogeneous catalyst per hour and a pressure of about 250 - 600 psig (including 300 – 600 psig, 300 – 1,200 psig, 365 – 600 psig, 365 – 1,200 psig, 400 – 600 psig, 478 psig, 478 – 1,200 psig, 585 psig and 585 – 1,200 psig); or the reaction product has a carbon yield of propylene glycol of 40% or greater (including 50%, 60%, 70%, 80%, 90% or greater). The amount of propylene glycol in the reaction product is preferably at least about 5%, 10%, 20%, 30% or 40% of the amount of liquid reaction product.

[0100] When present, the amount of supplemental hydrogen is preferably provided sparingly. The feedstock is preferably substantially free of supplemental hydrogen throughout the reaction process. Most preferably, the amount of external supplemental hydrogen is provided in amounts that provide less than one hydrogen atom per oxygen atom in all of the oxygenated hydrocarbons in the feedstock stream prior to contacting a catalyst. For example, the molar ratio between the supplemental hydrogen and the total water-soluble oxygenated hydrocarbons in the feedstock solution is preferably selected to provide no more than one hydrogen atom in the supplemental (external) hydrogen per oxygen atom in the oxygenated hydrocarbon. In generally, the molar ratio of the oxygenated hydrocarbon(s) in the feedstock to the supplemental (external) hydrogen introduced to the feedstock is preferably not more than 1:1, more preferably up to 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1 or greater (including 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1 and 19:1). The amount (moles) of hydrogen introduced to the feedstock from an external source is preferably 0 – 30%, 0 – 25%, 0 – 20%, 0 – 15%, 0 – 10%, 0 – 5%, 0 – 2%, 0 – 1% of the total number of moles of the oxygenated hydrocarbon(s) in the feedstock, including all intervals therebetween. Also preferably, when the feedstock solution or any portion thereof

is reacted with APR hydrogen and an external hydrogen, the molar ratio of APR hydrogen to external hydrogen is at least 3:1, including ratios of 5:1, 10:1, 20:1 and ratios therebetween (including 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1 and 19:1).

[0101] In another embodiment, compositions of matter are provided. The composition of matter may be found within a reactor system, including within the reactor vessel and/or within a separator attached thereto. The composition of matter may comprise water, glycerol, carboxylic acid, carbon dioxide, propylene glycol, and a catalyst composition comprising a first catalytic material and a second catalytic material as described above. Preferably, the catalyst composition includes a Group VIII metal and a hydrogen catalyst (e.g., platinum and iron).

[0102] In anther embodiment, reactor systems are provided. The reactor system for producing oxygenated compounds from a polyol may include: a first reaction bed adapted to receive an aqueous feedstock solution comprising water and at least one water soluble oxygenated hydrocarbon having two or more carbon atoms, the first reaction bed comprising a first catalyst as described above configured to contact a first portion of the feedstock solution in a condensed phase to form a reactant stream comprising hydrogen; and a second reaction bed configured to receive the reactant stream from the first reaction bed, the second reaction bed comprising a second catalytic material as described above, and configured to cause a reaction between the hydrogen and a second portion of the feedstock solution to produce a product stream comprising one or more oxygenated compounds selected from the group consisting of a polyol (e.g., a diol), a ketone, an aldehyde, a carboxylic acid and an alcohol.

[0103] The following examples are included solely to provide a more complete disclosure of the subject invention. Thus, the following examples serve to illuminate the nature of the invention, but do not limit the scope of the invention disclosed and claimed herein in any fashion.

41

EXAMPLES

Example 1: Illustrative Reactor System 1

[0104] Figure 5 is a schematic illustration showing one preferred process for converting a feedstock solution 1 to a final desired product 12 using a single reactor containing a catalyst composed of a mixture of the APR catalyst and hydrogenation catalyst. The feedstock solution 1 includes water combined with one or more oxygenated hydrocarbons, such as glycerol or sugar alcohol. The feedstock solution 1 is combined with a recycle stream 15 containing unreacted polyols, water, and byproducts of the process, such as methanol and ethanol, from the process. The combined stream 2 is fed via an HPLC pump (not shown) to reactor system 3 having the APR/hydrogenation catalyst, where a portion of the stream reacts with water over the catalyst to form APR hydrogen, which subsequently reacts with the other portion of the stream over the hydrogenation catalyst to generate the desired products.

[0105] The effluent stream 4 from the reactor 3 contains a mixture of water, hydrogen, carbon dioxide, light hydrocarbons, light alcohols (methanol and ethanol), diol product and unreacted glycerol. The mixture is cooled and separated in a two-phase separator 5 where the non-condensed gases (such as hydrogen, carbon dioxide, methane, ethane and propane) are removed via stream 6 from the phase containing the water soluble alcohols and diols. The non-condensable stream 6 can be either combusted to create process heat (e.g., heat for driving the reaction in reactor 3) or sent to a separation system where hydrogen can be recovered for recycle back to stream 2. The aqueous stream 7 may be sent to a separator 8 where the light alcohols (methanol and ethanol) and water are removed and recycled back via stream 10 to the reactor inlet. A purge stream 14 is included to prevent a build-up of water in the reactor system.

[0106] A crude product stream 9, containing unreacted glycerol and desired polyol, diol, ketone, aldehyde, carboxylic acid and/or alcohol products, is recovered from separator 8 via stream 9 and sent to a finishing separator where the

41

desired product 12 is separated from unreacted glycerol 13. The unreacted glycerol stream is then added to stream 10 and recycled back to the reactor system via stream 15.

Example 2: Illustrative Reactor System 2

[0107] Figure 6 is a schematic showing another preferred process for converting a polyol feedstock solution 101 to a final diol product 114 using a reactor system that includes a first reactor bed 103 having an APR catalyst and a second reactor bed 104 having a hydrogenation catalyst. The feedstock solution 101 includes water combined with one or more oxygenated hydrocarbons, such as sugar alcohol or glycerol. Feedstock solution 101 is combined with a recycle stream 117 containing unreacted polyols, water, and undesirable byproducts (e.g., methanol and ethanol). The combined stream 102 is fed via an HPLC pump (not shown) to first reactor bed 103 where a portion of the stream reacts with water over the APR catalyst to form APR hydrogen. The recycled alcohols (methanol and ethanol) also react with water over the APR catalyst to form APR hydrogen and light hydrocarbons, such as methane and ethane.

[0108] Effluent containing APR hydrogen, water, CO_2, light hydrocarbons and polyols move from first reactor bed 103 to second reactor bed 104 where the APR hydrogen reacts with a portion of the polyols to generate the desired products. In this illustration, the reactor bed 103 and reactor bed 104 are set in an up-flow orientation to allow the generated APR hydrogen to percolate from reactor bed 103 through second reactor bed 104 to maximize the interaction of APR hydrogen and stream 102 over the hydrogenation catalyst. Reactor beds 103 and 104 may also be designed to accommodate down-flow or horizontal-flow orientations.

[0109] The effluent stream 105 from the reactor system contains a mixture of water, hydrogen, carbon dioxide, light hydrocarbons, light alcohols (methanol and ethanol), diol and polyol products, and unreacted glycerol. The mixture is cooled and separated in a two-phase separator 106 where the non-condensable gases (such as hydrogen, carbon dioxide, methane, ethane and propane) are removed via

stream 107 from the phase containing the water soluble alcohols, diols and polyols. The non-condensable stream 107 can be either combusted to create process heat or sent to a separation system where hydrogen is recovered for possible recycle back to stream 102. The aqueous stream 108 is sent to a separator 109 where the light alcohols (methanol and ethanol) and water are removed and recycled back via stream 110 to the reactor inlet. A purge stream 116 is included to prevent a build-up of water in the reactor system.

[0110] A crude product stream 112, containing unreacted glycerol and the desired polyol, diol and/or alcohol products, is recovered from separator 109 via stream 112 and sent to a finishing separator 113 where the desired product 114 is separated from unreacted glycerol 115. The unreacted glycerol stream is added to stream 110 and recycled back to the reactor system via stream 117.

Example 3: Illustrative Reactor System 3

[0111] Figure 7 is a schematic showing another preferred process for converting a feedstock solution 201 to a final product 215 with the introduction of a supplement 205. Supplement 205 may include various salts, acids, additional feedstock solution, hydrogen or byproducts of the process.

[0112] Feedstock solution 201 includes water combined with one or more oxygenated hydrocarbons, such as glycerol or sugar alcohol. Feedstock solution 201 may contain the same combination as feedstock solution 205 or a combination of one or more low cost oxygenated compounds, such as waste methanol from a biodiesel process, ethylene glycol from spent antifreeze, or low cost alcohols. Stream 201 may also be combined with recycle stream 218, which contains unreacted polyols, water and undesirable byproducts, such as methanol and ethanol, to form combined stream 202.

[0113] Combined stream 202 is fed via an HPLC pump (not shown) to reactor bed 203 having an APR catalyst. Oxygenated hydrocarbons in combined stream 202 react with water over the APR catalyst to form APR hydrogen, while the

recycled alcohols (e.g., methanol and ethanol) form hydrogen and light hydrocarbons, such as methane and ethane.

[0114] Effluent from first reactor bed 204, containing APR hydrogen, water, CO_2, light hydrocarbons, and unreacted hydrocarbons, is combined with supplement 205. In this illustration, supplement 205 is a feedstock solution containing a higher grade of oxygenated hydrocarbons, such as purified glycerol. The combined effluent 204 and supplement 205 are directed to reactor bed 206 that includes a hydrogenation catalyst for reacting the APR hydrogen with the oxygenated hydrocarbons to generate the desired polyol, diol and/or alcohol product 215. Effluent stream 207 from the reactor contains a mixture of water, hydrogen, carbon dioxide, light hydrocarbons, light alcohols (methanol and ethanol), polyols, diols, ketones, aldehydes, carboxylic acids and unreacted glycerol.

[0115] The mixture is cooled and separated in a two-phase separator 208 where the non-condensable gases, such as hydrogen, carbon dioxide, methane, ethane and propane, are removed via stream 209 from the phase containing water-soluble polyols, alcohols and/or diols. The stream 209 can be either combusted to create process heat or sent to a separation system where hydrogen can be recovered for possible recycle back to stream 201 or used as a supplement 205.

[0116] Aqueous stream 210 is sent to a separator 211 where the light alcohols (methanol and ethanol) and water are removed and recycled back via stream 212 to the reactor inlet. A purge stream 217 is included to prevent a build-up of water in the reactor system. A crude product stream 213 containing the desired product 215 and unreacted hydrocarbons is recovered from separator 211 via stream 213 and sent to a finishing separator 214 where the desired product 215 is separated from the unreacted hydrocarbons 216. The unreacted hydrocarbon stream is added to stream 216 and recycled back to the reactor system via stream 218 or used as supplement 205.

Example 4: Illustrative Reactor System 4

[0117] The generation of polyols from glycerol is performed using the test system illustrated in Figure 8. The reactor in the system is configured in a down flow orientation which improves contact of the aqueous feedstock solutions with *in-situ* generated APR hydrogen as it flows through the reactor.

[0118] 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. Some components of the temperature control subsystem (not shown in Figure 8) include a thermocouple inserted into the tube reactor, resistive heaters mounted on the aluminum block, and a PID controller.

[0119] Substrate solutions (i.e., feedstock solutions) can be selected to be 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.

[0120] Gasses exit the phase separator via the gas manifold 6, which is maintained at constant pressure by the pressure control subsystem. Components of the pressure control subsystem include: 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.

[0121] 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 5: Preparation of improved carbon support

[0122] Hydrogen peroxide was used to functionalize activated carbons to provide improved supports for catalysts. See 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, 61g, was added slowly to 1600 ml of 30% hydrogen peroxide solution. After the addition of carbon was complete, the mixture was left overnight. The aqueous phase was decanted and the carbon washed three times with 1600 mL of DI water, then dried under vacuum at 100°C.

Example 6: Preparation of a bimetallic catalyst system

[0123] A bimetallic catalyst system containing a 5 wt % platinum (APR catalyst) and iron (hydrogenation catalyst) mixture (molar ratio 1:1) supported on activated carbon was prepared using incipient wetness techniques. An aqueous solution, with a volume equal to incipient wetness volume for the carbon to be impregnated, 10.4 mL, and containing 1.72 g of dihydrogen hexachloroplatinate (IV) hexahydrate (Alfa Aesar, 39.85% Pt) and 1.42 g of iron(III) nitrate nonahydrate (Alfa Aesar) was applied dropwise, while stirring, to 13.02 g of hydrogen peroxide functionalized carbon (Example 5). The wetted carbon was dried at 100°C under vacuum.

Example 7: Propylene Glycol Production

[0124] The catalyst system described in Example 6 was tested in the apparatus described in Example 4 using a feedstock solution containing 50wt% glycerol. Prior to introducing the glycerol feedstock solution, the catalyst was treated under flowing hydrogen at 350°C. The reaction conditions were set at 240°C, 33.0 bar (478 psig), and WHSV of 4.0 grams glycerol per gram of catalyst per hour. The glycerol conversion was 64%. This experiment was repeated with a second feedstock solution containing 50 wt% glycerol and 50% water feed over the catalyst of Example 6 the following reaction conditions: 260°C, 40.3 bar (585 psig), WHSV of 1.9 grams glycerol per gram of catalyst per hour.

47

[0125] At the low temperature regime, pressures and catalyst amounts used were all commercially viable conditions for the APR process. The glycerol conversions for these two cases were 64% and 88 % of the theoretical maximum, respectively. Figure 9 summarizes the yield of carbon containing products, and shows the selectivity of the conversion of glycerol to the carbon-containing products for the high and low temperature reactions. The graph shows that propylene glycol was the major product generated, followed by carbon dioxide (a byproduct of the *in-situ* generation of APR hydrogen), ethanol, and ethylene glycol. The gas phase alkanes included methane, ethane, and propane, with methane being the most abundant gas-phase alkane.

[0126] The results confirm that it is possible to generate propylene glycol in reasonable yields via liquid-phase reforming of aqueous solutions of glycerol, and that it is possible to generate significant or predominant amounts of propylene glycol from glycerol with *in-situ* generated hydrogen and, preferably, without concurrently introducing hydrogen from an external source. The presence of byproducts from the hydrogen generation process surprisingly did not significantly impact the ability of the glycerol conversion to propylene glycol and other products.

[0127] 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.

CLAIMS

I Claim:

1. A method of generating an oxygenated compound from an aqueous feedstock solution comprising water and at least one water soluble oxygenated hydrocarbon having two or more carbon atoms, the method comprising the steps of:
    a) generating aqueous phase reforming (APR) hydrogen by contacting an oxygenated hydrocarbon in a first portion of the aqueous feedstock solution with a first catalytic material comprising at least one Group VIII metal at:
        i. a temperature of about 80°C to 400°C;
        ii. a weight hourly space velocity of at least about 1.0 gram of the oxygenated hydrocarbon per gram of the first catalytic material per hour; and
        iii. a pressure where the water and the oxygenated hydrocarbons are condensed liquids; and
    b) reacting the APR hydrogen with an oxygenated hydrocarbon in a second portion of the feedstock solution to reduce the oxygenated hydrocarbon over a second catalytic material, the second catalytic material being different than the first catalytic material and being selected from the group consisting of: iron, ruthenium, copper, rhenium, cobalt, nickel, alloys thereof, and mixtures thereof, at:
        i. a temperature of about 100°C to 300°C; and
        ii. a pressure of about 200 psig to about 1200 psig,

    to produce a reaction product comprising at least one reduced oxygenated hydrocarbon compound selected from the group consisting of a polyol, a ketone, an aldehyde, a carboxylic acid and an alcohol.

2. The method of claim 1, wherein the second portion of the feedstock solution further comprises oxygenated hydrocarbons formed by contacting the feedstock solution with the first catalytic material.

3. The method of one of claims 1-2, wherein the second portion of the feedstock solution is contacted with the APR hydrogen and the second catalytic material at a pressure greater than 365 psig.

4. The method of one of claims 1-3, wherein the first catalytic material comprises at least one transition metal selected from the group consisting of platinum, nickel, palladium, ruthenium, rhodium, rhenium, iridium, alloys thereof, and mixtures thereof.

5. The method one of claims 1-4, wherein the second catalytic material is selected from the group consisting of iron, nickel, ruthenium, and cobalt.

6. The method of one of claims 1-5, wherein the second catalytic material is iron.

7. The method of one of claims 1-6, wherein the first catalytic material and the second catalytic material are combined in a catalytic mixture.

8. The method of one of claims 1-7, wherein the first catalytic material comprises at least one transition metal selected from the group consisting of: platinum, nickel, palladium, ruthenium, rhodium, rhenium, iridium, alloys thereof and mixtures thereof; and the second catalytic metal is iron.

9. The method of one of claims 1-8, wherein the molar ratio of the first catalytic material to the second catalytic material is between 5:1 to 1:5.

10. The method of one of claims 1-9, wherein the first portion of the feedstock solution and the second portion of the feedstock solution are contacted with the first catalytic material and the second catalytic material in a reactor vessel at a temperature of 200°C to 270°C.

11. The method of one of claims 1-10, wherein the first catalytic material is platinum and the second catalytic material is iron.

12. The method of one of claims 1-11, wherein the first catalytic material is adhered to a support.

13. The method of claim 12, wherein the support is an activated carbon.

14. The method of one of claims 1-13, wherein the first catalytic material and the second catalytic material are combined in a catalytic mixture and the catalytic mixture is adhered to an activated carbon support and comprises 5wt% of the first and second catalytic materials.

15. The method of one of claims 1-14, wherein the second portion of the feedstock solution is contacted with the second catalytic material at a weight hourly space velocity of 1.0 gram to 5.0 grams of oxygenated hydrocarbon per gram of the second catalytic material per hour.

16. The method of one of claims 1-15, wherein the second portion of the feedstock solution is contacted with the second catalytic material at a temperature of 120°C to 300°C and the first portion of the feedstock solution is contacted with the first catalytic material at a temperature of 200°C to 270°C.

17. The method of one of claims 1-16, wherein the second portion of the feedstock solution is reacted with APR hydrogen and an external hydrogen, wherein the molar ratio of APR hydrogen to external hydrogen is at least 3:1.

18. The method of one of claims 1-17, wherein the feedstock solution comprises at least 20 wt% glycerol.

19. The method of one of claims 1-18, wherein the first catalytic material and the second catalytic material are combined in a catalytic mixture, and the feedstock solution is contacted with the catalytic mixture at a pressure of 72 psig to 1300 psig and a weight hourly space velocity of 1.0 to 5.0 grams of glycerol per gram of the catalytic mixture per hour, and wherein the reaction product includes propylene glycol.

20. The method of one of claims 1-19, wherein the reaction product has a carbon yield of propylene glycol of 40% or greater.

21. The method of one of claims 1-20, wherein the reaction product comprises carbon dioxide, propylene glycol and at least one of the following products: a second diol, a carboxylic acid, an aldehyde, a ketone and an alcohol.

22. A method of generating propylene glycol comprising the step of contacting a heterogeneous catalyst comprising platinum and iron with an aqueous feedstock solution comprising water and glycerol, at:
    a) a temperature of 100 °C to 300°C;
    b) a weight hourly space velocity of at least 1.0 gram of glycerol per gram of the heterogeneous catalyst per hour; and

52

52

c) a pressure where the water and the glycerol remain condensed liquids

to produce a reaction product comprising propylene glycol.

23. The method of claim 22, wherein

a) the heterogeneous catalyst consists essentially of 5wt% iron and platinum in a molar ratio of 1:1 on an activated carbon support;

b) the feedstock comprises at least 20wt% glycerol;

c) the feedstock is contacted with the heterogeneous catalyst at a weight hourly space velocity of 1.0 to 5.0 grams of glycerol per gram of the heterogeneous catalyst per hour and a pressure of 250 - 400 psig;

d) the aqueous feedstock solution is contacted with the heterogeneous catalyst in the presence of *in situ* generated hydrogen; or

e) the reaction product has a carbon yield of propylene glycol of 40% or greater.

24. The method of claim 22, wherein

a) the heterogeneous catalyst consists essentially of 5wt% iron and platinum in a molar ratio of 1:1 on an activated carbon support;

b) the feedstock comprises at least 20wt% glycerol;

c) the feedstock is contacted with the heterogeneous catalyst at a weight hourly space velocity of 1.0 to 5.0 grams of glycerol per gram of the heterogeneous catalyst per hour and a pressure of 250 - 400 psig;

d) the aqueous feedstock solution is contacted with the heterogeneous catalyst in the presence of *in situ* generated hydrogen; and

e) the reaction product has a carbon yield of propylene glycol of 40% or greater.

25. The method of one of claims 22-24, wherein the aqueous feedstock solution is contacted with the heterogeneous catalyst without supplying hydrogen from outside the aqueous feedstock.

26. A composition of matter comprising water, glycerol, carboxylic acid, carbon dioxide, propylene glycol, and a catalyst composition comprising platinum and iron.

27. A reactor system for producing oxygenated compounds from an aqueous feedstock solution containing a water-soluble polyol, the reactor system comprising:

a) a first reaction bed including a first catalyst having at least one Group VIII metal and configured to contact a first portion of the feedstock solution in a condensed phase and

b) a second reaction bed comprising a catalytic material selected from the group consisting of iron, ruthenium, copper, rhenium, cobalt, nickel, alloys thereof and mixtures thereof, and configured to receive a second portion of the feedstock solution,

c) the reactor system characterized in that

1. the second reaction bed is positioned and configured to receive hydrogen generated in the first reaction bed and

2. the reactor system provides a reaction product containing at least one oxygenated compound selected from the group consisting of a polyol, a ketone, an aldehyde, a carboxylic acid and an

alcohol in the absence of introducing hydrogen to the reaction stream.

28. The reactor system of claim 27, wherein the first catalytic material comprises platinum.

29. The reactor system of one of claims 27-28, wherein the second catalytic material comprises iron.

30. The reactor system of one of claims 27-29, wherein the first reaction bed and the second reaction bed are contained in a single reaction vessel and the reaction vessel has a configuration selected from the group consisting of:
    a) the first reaction bed stacked above the second reaction bed;
    b) the second reaction bed stacked above the first reaction bed; and
    c) the first reaction bed and second reaction bed are combined to form a bi-functional reaction bed.

55

55

Figure 1

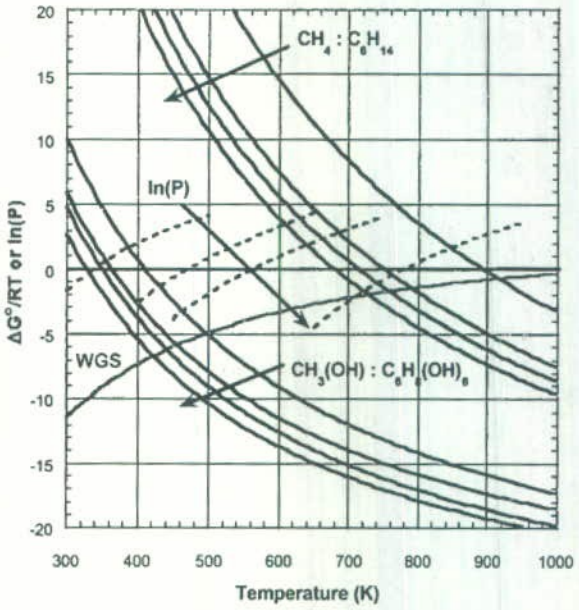


Figure 2

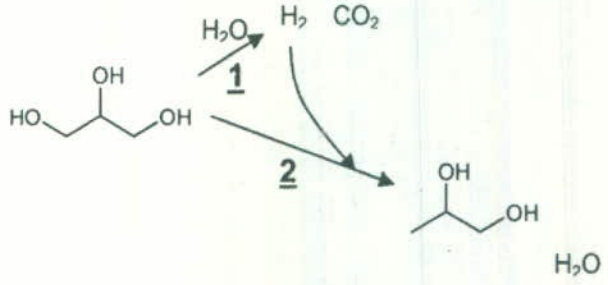


Figure 3

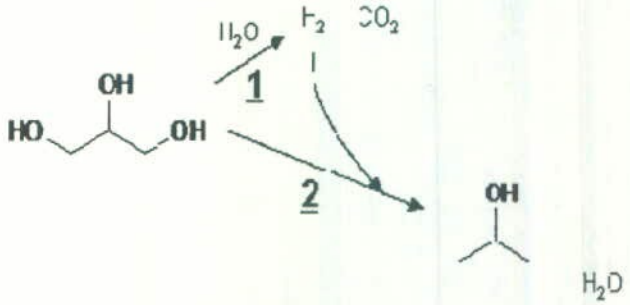


Figure 4

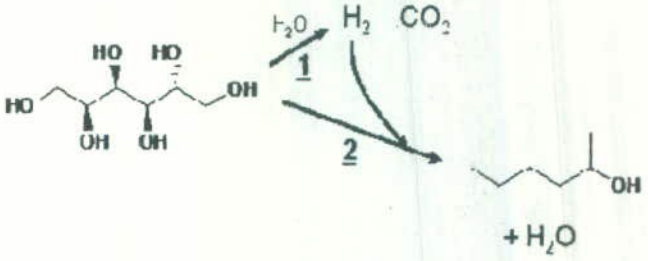
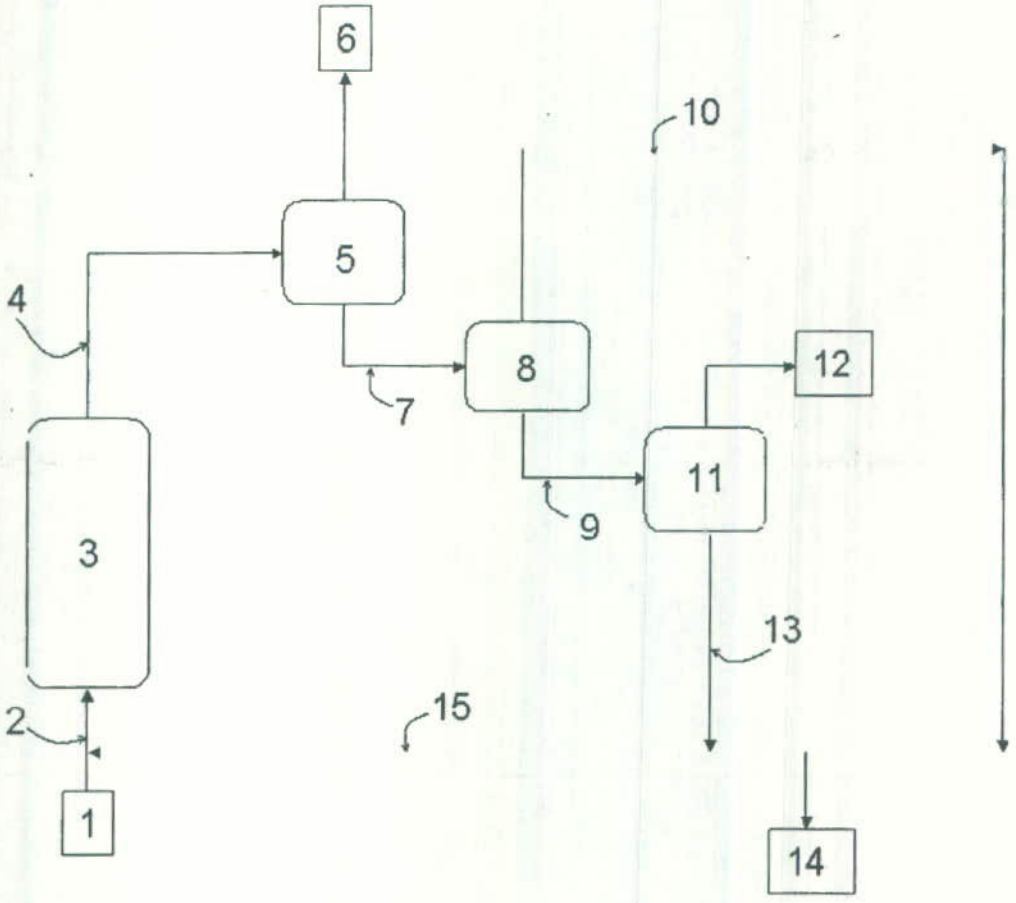


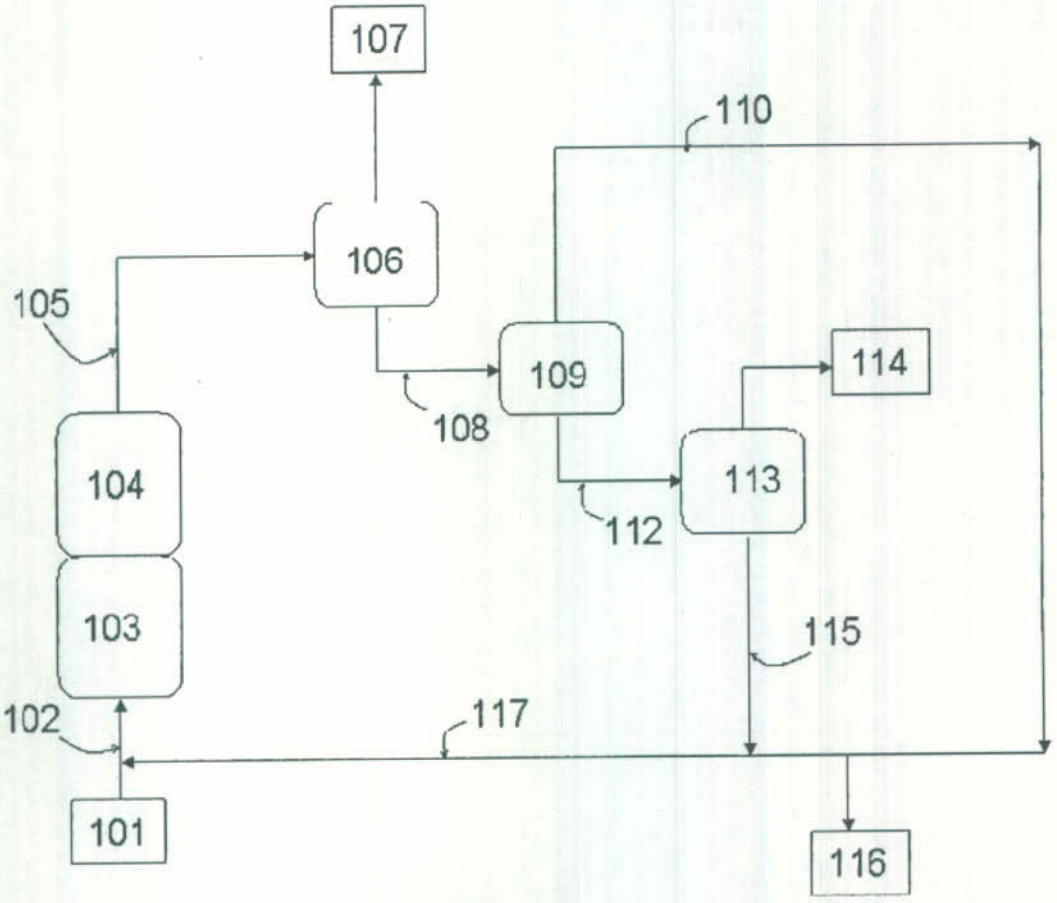
Figure 5



60

60

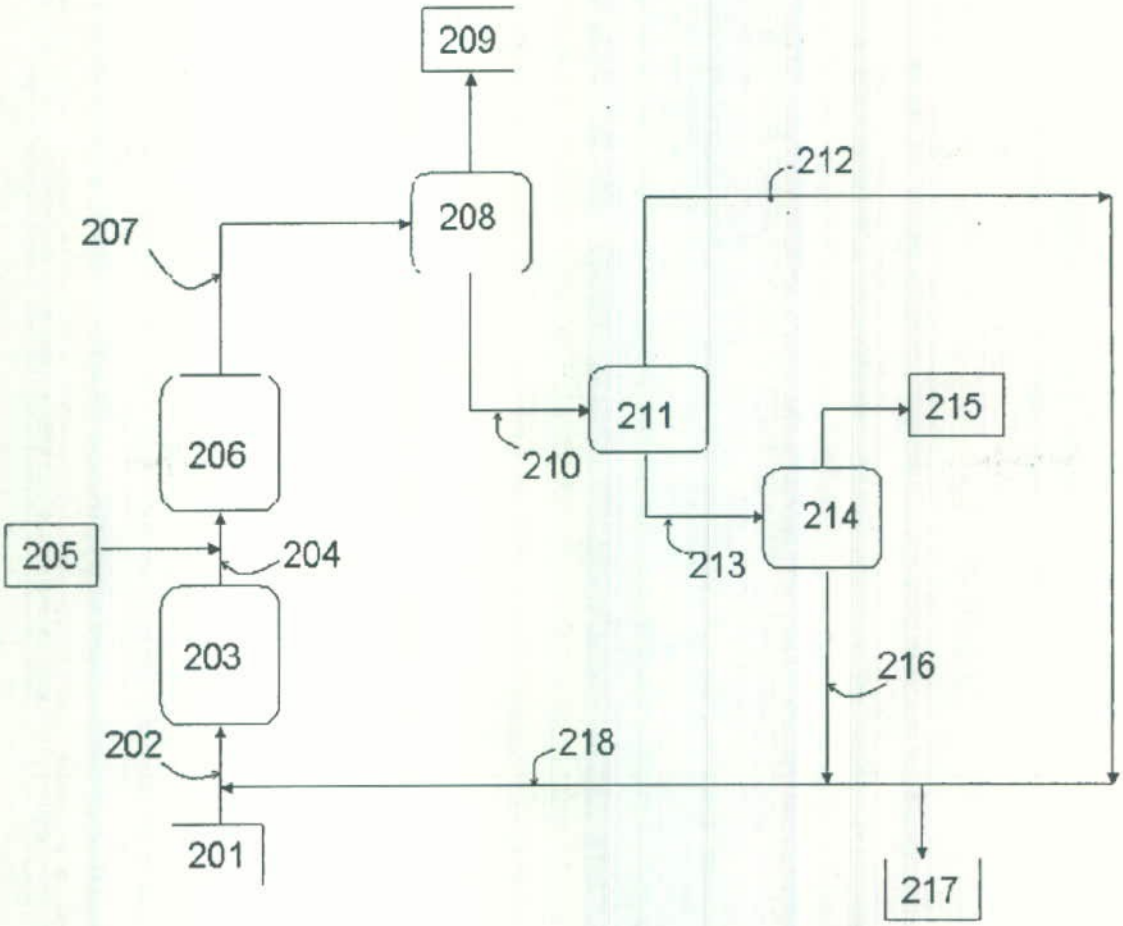
Figure 6



61

~~61~~

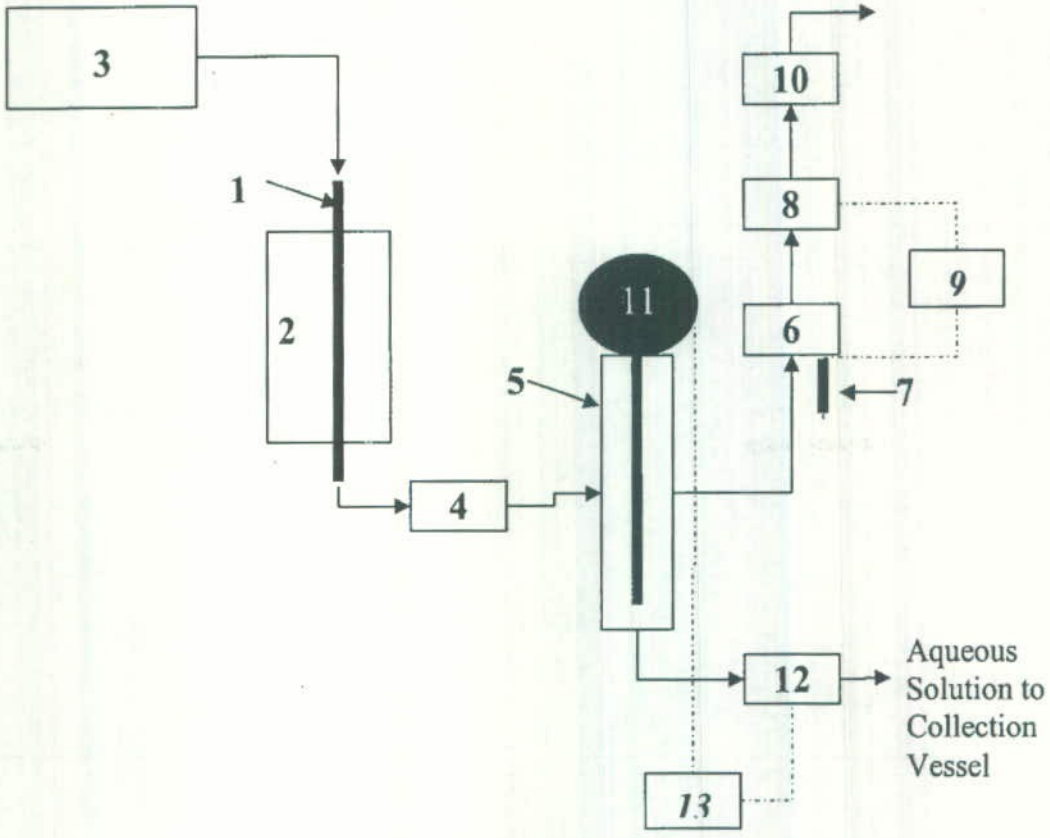
Figure 7



62

62

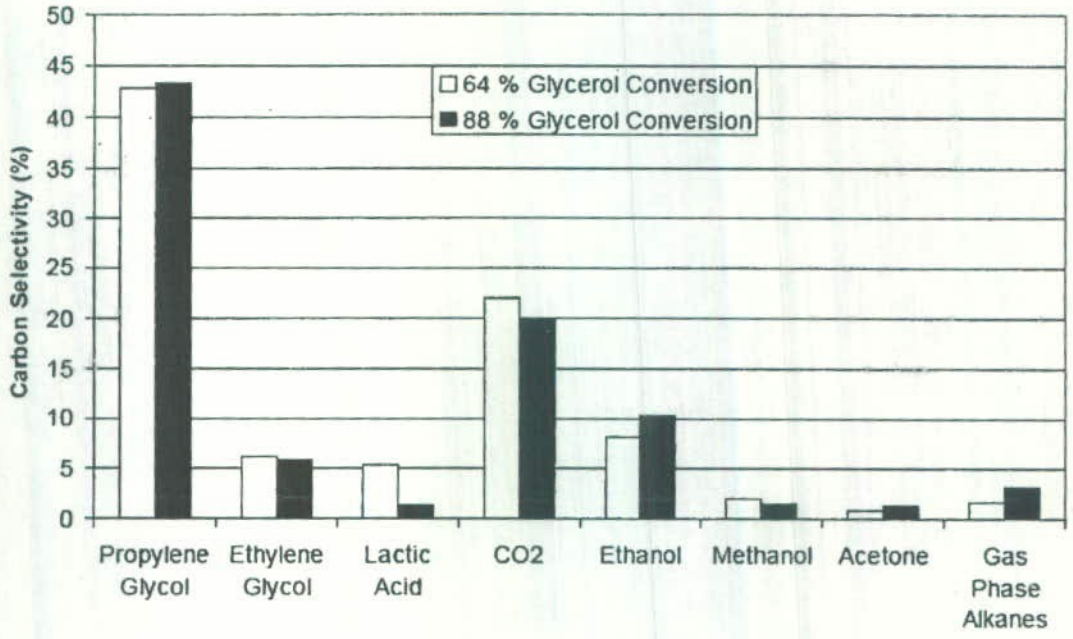
Figure 8



63

63

Figure 9



64

64

MÉTODOS Y SISTEMAS PARA LA GENERACIÓN DE POLIOLES

DECLARACIÓN EN CUANTO AL FINANCIAMIENTO FEDERAL

Esta invención se realizó con el financiamiento del gobierno de los Estados Unidos otorgado mediante la Concesión DOC NIST No 70NANB3H3014 y la Concesión DOE No. DEFG36-05GO15046. Los Estados Unidos tienen ciertos derechos sobre esta invención.

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se dirige a métodos, catalizadores y sistemas reactores para generar uno o más productos de hidrocarburo oxigenado a partir de una corriente acuosa de material de alimentación que contiene un hidrocarburo oxigenado soluble en agua. Preferentemente, los productos de reacción incluyen dioles y otros polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y/o alcoholes producidos por polioles hidrogenantes solubles en agua (tal como glicerol) en un material de alimentación derivado de biomasa utilizando hidrógeno producido dentro de un sistema reactor proveniente de una porción de la corriente de material de alimentación de biomasa.

ANTECEDENTES

La biomasa (material derivado de materiales biológicos vivos o vivos recientemente) se está convirtiendo en uno de los recursos energéticos renovables más

importantes. Se espera que la capacidad para convertir biomasa en combustibles, químicos, energía y otros materiales, fortalezca las economías rurales, disminuya la dependencia de los recursos petroleros y de gas y reduzca la contaminación del aire y del agua. La generación de energía y químicos a partir de recursos renovables tales como la biomasa también reduce la tasa neta de producción de dióxido de carbono, un importante gas de invernadero que contribuye al calentamiento global.

Un reto clave para promocionar y sustentar el uso de biomasa en el sector industrial es la necesidad de desarrollar tecnologías eficientes y ambientalmente benignas para convertir la biomasa en productos útiles. Desafortunadamente, las presentes tecnologías de conversión de biomasa tienden a implicar costos adicionales que hacen difícil competir con productos producidos a través del uso de recursos tradicionales, tales como los combustibles fósiles. Con frecuencia, tales costos incluyen gastos de capital en equipo y sistemas de procesamiento capaces de sustentar temperaturas extremas y altas presiones y los costos operativos necesarios de los combustibles de calentamiento y productos de reacción, tales como organismos para fermentación, materiales enzimáticos, catalizadores y otros químicos de reacción.

Una tecnología alternativa para combustibles que

recibe atención significativa es el biodiesel producido a través de la esterificación de aceites vegetales o grasas animales. La producción de EUA de biodiesel está alcanzando los 30-40 millones de galones anualmente, pero se proyecta aumentar a un objetivo de 400 millones de galones de producción por año para el 2012. En 2003, en Europa se produjo más de 1.4 toneladas métricas de biodiesel y en Brasil y Asia ya están en curso importantes iniciativas.

Un sub-producto del proceso de biodiesel es el glicerol crudo, el cual tiene poco o ningún valor sin refinación adicional. La cuestión es qué hacer con el creciente suministro de glicerol crudo. La purificación del glicerol crudo es una opción, sin embargo, la refinación del glicerol crudo, que contiene catalizador, impurezas orgánicas y metanol residual, es difícil y con frecuencia demasiado costosa para los productores de biodiesel a pequeña escala. Para complicar la cuestión, la demanda de glicerol puro también ha permanecido estática y los precios han descendido dramáticamente conforme se pone en línea más suministro, especialmente en Europa.

El desarrollo de métodos efectivos para convertir el glicerol crudo en productos alternativos, tales como dioles y otros polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes, puede proporcionar adicionales oportunidades para mejorar la rentabilidad y los beneficios

67

67

ambientales de la producción de biodiesel. Por ejemplo, actualmente en los Estados Unidos se producen más de mil millones de libras de propilenglicol y se utilizan en la fabricación de muchos productos industriales y productos para el consumidor, incluyendo fluidos para aeronaves y deshielo de pistas, anticongelantes, refrigerantes, fluidos de transferencia térmica, solventes, saborizantes y fragancias, aditivos cosméticos, farmacéuticos, fluidos hidráulicos, intermediarios químicos y en plásticos de termo-fraguado. El propilenglicol se produce actualmente mediante la oxidación parcial de propileno derivado de combustible fósil para formar óxido de propileno, el cual se hace reaccionar después con agua para formar propilenglicol.

Recientemente, los investigadores han desarrollado métodos para hacer reaccionar el hidrógeno puro con polioles mayores derivados de biomasa (glicerol, xilitol y sorbitol) y azúcares (xilosa y glucosa) sobre materiales catalíticos de hidrogenación e hidrogenolisis para generar propilenglicol. Aunque la biomasa se deriva de un recurso renovable, el hidrógeno puro en si mismo se deriva en general a través de la conversión a vapor de gas natural no renovable. Debido a su origen, el hidrógeno puro también debe transportarse e introducirse en la corriente de producción a presiones elevadas desde una fuente externa, reduciendo así la eficiencia del proceso y causando un incremento en el costo

general del producto final.

Por ejemplo, las patentes de E.U. Nos. 6,841,085, 6,677,385 y 6,479,713 de Werpy *et al.*, describen métodos para la hidrogenolisis de enlaces tanto de carbono-oxígeno como de carbono-carbono utilizando un catalizador multimetálico que contiene renio(Re) en la presencia de hidrógeno externo para producir productos tales como propilenglicol (PG). El catalizador que contiene Re también puede incluir Ni, Pd, Ru, Co, Ag, Au, Rh, Pt, Ir, Os y Cu. La conversión tiene lugar a temperaturas en un rango desde 140°C hasta 250°C y más preferentemente de 170°C a 220°C, y una presión de hidrógeno entre 600 psi a 1600 psi de hidrógeno.

Dasari et al., también describen la hidrogenolisis de glicerol a PG en la presencia de hidrógeno desde una fuente externa, a temperaturas en un rango desde 150°C hasta 260°C y una presión de hidrógeno de 200 psi, sobre catalizadores de níquel, paladio, platino, cobre y cobre-cromita. Los autores reportaron producciones mayores de propilenglicol con concentraciones menores de agua y una menor selectividad PG a temperaturas arriba de 200°C y presiones de hidrógeno de 200 psi. Además, los autores reportaron que el níquel, rutenio y paladio no fueron muy efectivos para la hidrogenación de glicerol. Dasari, M. A.; Kiatsimkul, P.-P.; Sutterlin, W.R.; Suppes, G. J. *Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol*

69
69

(hidrogenolisis a baja presión de glicerol a propilenglicol) Applied Catalysis, A: General, **281**(1-2), p.225 (2005).

La Solicitud de Patente de E.U. No. 11/088,603 (Pub. No. US2005/0244312A1) de Suppes *et al.*, describe un proceso para convertir la glicerina en alcoholes inferiores que tienen puntos de ebullición menores a 200°C, en altas producciones. El proceso comprende la conversión de glicerina natural a propilenglicol a través de un intermediario de acetol a temperaturas desde 150°C hasta 250°C, a una presión que varía desde 1 hasta 25 bares (14.5 a 363 psi) y, preferentemente desde 5 hasta 8 bares (72.5 a 116 psi), sobre un catalizador de paladio, níquel, rodio, zinc, cobre o cromo. La reacción ocurre en la presencia o ausencia de hidrógeno, con el hidrógeno suministrado por una fuente externa. La glicerina se hace reaccionar en una solución que contenga 50% o menos por peso de agua y, preferentemente sólo 5% al 15% de agua por peso.

SUMARIO

La presente invención se dirige a métodos para generar hidrocarburos oxigenados, tales como polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes, a partir de una solución acuosa de material de alimentación utilizando hidrógeno producido a partir de una porción de la solución de material de alimentación. El método comprende la reacción de una porción de la solución de material de

alimentación sobre un primer catalizador bajo condiciones de conversión de fase acuosa para producir hidrógeno y haciendo reaccionar el hidrógeno con al menos una segunda porción de la solución de material de alimentación sobre un segundo catalizador bajo condiciones apropiadas para producir los productos deseados (*e.g.*, mediante hidrogenación). En una modalidad, el método incluye las etapas de (a) poner en contacto un primer material catalítico con una solución acuosa de material de alimentación que contenga agua y al menos un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tenga dos o más átomos de carbono para producir hidrógeno y (b) hacer reaccionar el hidrógeno con los hidrocarburos oxigenados restantes sobre un segundo material catalítico seleccionado para promover la hidrogenación de los hidrocarburos oxigenados a los productos de reacción deseados.

La solución acuosa de material de alimentación preferentemente incluye agua y un hidrocarburo oxigenado que tiene al menos dos átomos de carbono, tal como cualquiera de un número de polioles, azúcares, alcoholes de azúcar, alcoholes, almidones, ligninas, sacáridos celulósicos y solubles en agua. Preferentemente, la solución de material de alimentación incluye glicerol.

Es deseable que el primer material catalítico sea un catalizador heterogéneo que tenga uno o más materiales capaces de producir hidrógeno bajo condiciones de conversión

en fase acuosa, tales como metales del Grupo VIIIB, ya sea solos o en combinación con metales del Grupo VIIB, metales del Grupo VIB, metales del Grupo VB, metales del Grupo IVB, metales del Grupo IIB, metales del Grupo IB, metales del Grupo IVA o metales del Grupo VA. El segundo material catalítico es preferentemente un catalizador heterogéneo que tenga uno o más materiales capaces de catalizar una reacción entre el hidrógeno generado y la solución de material de alimentación para producir dioles u otros polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y/o alcoholes. Los ejemplos preferidos del segundo material catalítico incluyen metales de cobre del Grupo VIII, mezclas y aleaciones de los mismos, y varios catalizadores bifuncionales. El segundo material catalítico puede incluir estos metales solos o en combinación con uno o más metales del Grupo VIIIB, VIIB, metales del Grupo VIB, metales del Grupo VB, metales del Grupo IVB, metales del Grupo IIB, metales del Grupo IB, metales del Grupo IVA o metales del Grupo VA. Preferentemente, el segundo material catalítico incluye hierro, rutenio, cobre, renio, cobalto o níquel.

En una modalidad, los polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y/o alcoholes se generan al producir hidrógeno a partir de una porción de la solución acuosa de material de alimentación colocada en contacto con un primer material catalítico a una temperatura desde

aproximadamente 80°C hasta 400°C, una velocidad espacial en peso por hora (WHSV) de al menos aproximadamente 1.0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo del primer material catalítico por hora y una presión en donde el agua y los hidrocarburos oxigenados son líquidos condensados y después haciendo reaccionar el hidrógeno con una segunda porción de la solución del material de alimentación sobre un segundo material catalítico bajo condiciones de temperatura, presión y velocidad espacial en peso por hora efectivas para producir uno o más hidrocarburos oxigenados, tales como dioles y otros polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y/o alcoholes. Por lo general la segunda porción de la solución del material de alimentación incluirá tanto hidrocarburos oxigenados originales como hidrocarburos oxigenados resultantes de la etapa de producción de hidrógeno y pueden ponerse en contacto con el segundo material catalítico a una temperatura desde aproximadamente 100°C hasta 300°C, una presión desde aproximadamente 200 psig hasta aproximadamente 1200 psig y una velocidad espacial en peso por hora de al menos aproximadamente 1.0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de material catalítico por hora. En general, la composición resultante puede incluir, sin limitación, una composición multifase de material que tenga una fase sólida con una composición catalizadora que contenga el primer material catalítico y el segundo material catalítico,

preferentemente platino y hierro y una fase fluida que contenga agua, glicerol, ácido carboxílico, propilenglicol y dióxido de carbono.

En otra modalidad, los sistemas reactores se proporcionan para producir compuestos oxigenados, tales como dioles u otros polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y/o alcoholes, a partir de un poliol. El sistema reactor incluye al menos un primer lecho de reacción adaptado para recibir una solución acuosa de material de alimentación para producir hidrógeno y un segundo lecho de reacción adaptado para producir los compuestos oxigenados a partir del hidrógeno y una porción de la solución de material de alimentación. El primer lecho de reacción se encuentra configurado para poner en contacto la solución acuosa de material de alimentación en una fase condensada con un primer material catalítico (descrito arriba) para proporcionar hidrógeno en una corriente reactiva. El segundo lecho de reacción se encuentra configurado para recibir la corriente reactiva para ponerse en contacto con un segundo material catalítico (descrito arriba) y la producción de los compuestos oxigenados deseados. En una modalidad preferida, el primer material catalítico incluye un metal del Grupo VIII, mientras que el segundo material catalítico es ya sea hierro, rutenio, cobre, renio, cobalto, níquel o aleaciones o mezclas de los mismos. El segundo lecho de reacción puede

74

74

colocarse dentro del mismo recipiente de reactor junto con el primer lecho de reacción o en un segundo recipiente de reactor en comunicación con el primer recipiente de reactor que tiene el primer lecho de reacción. El recipiente de reactor preferentemente incluye una salida adaptada para eliminar la corriente de producto del recipiente de reactor.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un gráfico que representa la termodinámica ($\bullet G°/RT$ versus a temperatura) para la producción de CO y H_2 a partir de la conversión de fase de vapor de CH_4, C_2H_6, C_3H_8 y C_6H_{14}; $CH_3(OH)$, $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$ y $C_6H_8(OH)_6$; y del cambio agua-gas. Las líneas punteadas muestran valores de ln(P) para las presiones de vapor versus a temperatura de $CH_3(OH)$, $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$, y $C_6H_8(OH)_6$ (presión en unidades de atm).

La Figura 2 es una descripción esquemática de reacción que representa las vías de reacción para la producción de H_2 y propilenglicol a partir de glicerol.

La Figura 3 es una descripción esquemática de reacción que representa las vías de reacción para la producción de H_2 y alcohol propílico a partir de glicerol.

La Figura 4 es una descripción esquemática de reacción que representa las vías de reacción para la producción de H_2 y hexanol a partir de sorbitol.

La Figura 5 es un diagrama esquemático que ilustra

un proceso para convertir un poliol a un diol o alcohol utilizando hidrógeno generado *in-situ*.

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

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

La Figura 8 es un diagrama esquemático de un sistema reactor que puede utilizarse para evaluar la generación de polioles a partir de glicerol, por medio de la conversión de fase acuosa; y

La Figura 9 es un gráfico que representa la distribución de productos de carbón durante la conversión de fase acuosa de glicerol sobre un catalizador de platino modificado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente descripción se refiere a métodos y sistemas para concentraciones de conversión de biomasa con agua a bajas temperaturas para producir propilenglicol, etilenglicol y otros polioles, dioles, cetonas, aldehídos,

ácidos carboxílicos y/o alcoholes utilizando hidrógeno generado *in-situ*. El hidrógeno puede ser generado por la reacción de una porción de una solución acuosa de material de alimentación que contenga la biomasa y agua sobre un catalizador bajo condiciones de conversión de fase acuosa (APR). El hidrógeno generado por APR puede ser utilizado luego para hacer reaccionar con una segunda porción de la solución de material de alimentación, incluyendo los hidrocarburos oxigenados derivados de la producción del hidrógeno APR, sobre un segundo catalizador bajo condiciones apropiadas para producir los productos deseados.

Abreviaturas y Definiciones:

"GC" (por sus siglas en inglés) = cromatógrafo de gas o cromatografía de gas.?

"GHSV" (por sus siglas en ingles) = velocidad espacial de gas por hora.

"psig" = libras por pulgada cuadrada relativas a la presión atmosférica (i.e., presión manométrica).

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

"TOF" (por sus siglas en inglés) = frecuencia de retorno.

"WHSV" (por sus siglas en inglés)= velocidad espacial en peso por hora = masa de compuesto oxigenado por masa de catalizador por hora.

77

77

"WGS" (por sus siglas en inglés) = cambio de agua a gas.

La Conversión de Fase Acuosa (APR) es un proceso catalítico de conversión que genera combustibles ricos en hidrógeno de compuestos oxigenados derivados de biomasa (glicerol, azúcares, alcoholes de azúcar, etc.). Varios métodos y técnicas APR se describen en las Patentes E.U. 6,699,457; 6,964,757 y 6,964,758; y Solicitud de Patente E.U. No. 11,234,727 (todo a Cortright et al., y titulado "Low-Temperature Hydrogen Production from Oxigenated Hydrocarbons"); y a la Solicitud de Patente Internacional mancomunada, co-pendiente No. PCT/US2006/048030 (para Cortright et al., y titulada "Catalyst and Methods for Reforming Oxigenated Compounds"), todos los cuales se incorporan en la presente mediante la referencia. El término "conversión de fase acuosa" y "APR" denotará de forma genérica la reacción general de un compuesto oxigenado y agua para producir una corriente de hidrógeno, sin importar si las reacciones tienen lugar en la fase gaseosa o en la fase de líquido condensado. En donde es importante la distinción, se hará asentará así. Genéricamente, "hidrógeno APR" se refiere al hidrógeno producido por el proceso APR.

Preferentemente, el proceso APR se efectúa en la fase líquida, aunque también se puede llevar a cabo en una reacción de fase de vapor. La APR puede ocurrir a

temperaturas en donde la reacción de cambio agua-gas es favorable (e.g., 80°C a 400°C), haciendo posible generar hidrógeno con bajas cantidades de CO en un solo reactor químico. Las ventajas del proceso APR incluyen: (i) el rendimiento de la reacción a temperaturas más bajas (típicamente a 200 hasta 725 psig); (ii) la capacidad de generar una solución de material de alimentación rico en hidrógeno a temperaturas más bajas sin la necesidad de volatilizar agua, lo cual proporciona mayores ahorros de energía; (iii) la capacidad para operar a temperaturas que minimizan las reacciones de descomposición indeseables que se encuentran típicamente cuando los carbohidratos se calientan a temperaturas elevadas; y (iv) la utilización de soluciones de material de alimentación derivados de agrocultivos. El proceso APR se aprovecha de las propiedades termodinámicas únicas de los compuestos oxigenados que tienen una estequiometría carbono a oxígeno, especialmente hidrocarburos que tienen una relación C:O de 1:1 (la relación preferida), para generar hidrógeno a temperaturas relativamente bajas en una sola etapa de reacción.

La reacción estequiométrica para reformar un hidrocarburo oxigenado que tiene una relación C:O de 1:1 para producir CO y H_2 es dada por la reacción 1.

$$C_nH_{2y}O_n \longleftrightarrow nCO + yH_2 \qquad (1)$$

Las condiciones de reacción para producir hidrógeno

a partir de hidrocarburos pueden ser dictadas por la termodinámica para la conversión a vapor de alcanos para formar CO y H_2 (reacción 2), y la reacción de cambio agua-gas para formar CO_2 y H_2 a partir de CO (reacción 3).

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O \longleftrightarrow nCO + (2n+1)H_2 \qquad (2)$$

$$CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad (3)$$

La Figura 1 (construida a partir de datos termodinámicos obtenidos del *Chemical Properties Handbook*, C.L. Yaws, McGraw Hill, 1999) muestra cambios en la energía libre Gibbs estándar ($\bullet G°/RT$) asociada con la ecuación 2 de una serie de alcanos (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_6H_{14}), normalizada por mol de CO producido. Se puede observar que la conversión a vapor de alcanos es termodinámicamente favorable (i.e., valores negativos de $\bullet G°/RT$) sólo a temperaturas mayores a 675 K (402° C).

También se ilustran los hidrocarburos oxigenados relevantes que tienen una relación C:O de 1:1, tal como metanol (CH_3OH), etilenglicol ($C_2H_4(OH)_2$), glicerol ($C_3H_5(OH)_3$) y sorbitol ($C_6H_8(OH)_6$). En la Figura 1, las líneas punteadas muestran valores de ln(P) para las presiones de vapor versus a la temperatura de $CH_3(OH)$, $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$ y $C_6H_8(OH)_6$ (presión en unidades de atm). La Figura 1 muestra que la conversión a vapor de estos hidrocarburos oxigenados para producir CO y H_2 es termodinámicamente favorable a temperaturas significativamente más bajas que las requeridas

para alcanos con números similares de átomos de carbono. La Figura 1 también muestra que el valor de •G°/RT para el cambio de agua-gas de CO a CO_2 y H_2 es más favorable a temperaturas bajas similares. Consecuentemente, es posible reformar los hidrocarburos oxigenados con cocientes favorables C:O a temperaturas bajas para formar CO y H_2 y subsecuentemente H_2 y CO_2, en un proceso catalizador de una sola etapa.

Mientras que la Figura 1 muestra que la conversión de compuestos oxigenados en la presencia de agua a H_2 y CO_2 es altamente favorable a temperaturas bajas, la reacción subsiguiente de H_2 y compuestos oxigenados para formar alcanos (C_nH_{2n+2}) y agua también es altamente favorable a temperaturas bajas.

$$CO_2 + 4H_2 \longleftrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad (4)$$

En una primera modalidad, se proporcionan los métodos para generar los compuestos oxigenados. Preferentemente, los métodos incluyen las etapas de (a) poner en contacto un primer material catalítico con una primera porción de una solución acuosa de material de alimentación que contiene agua e hidrocarburos oxigenados solubles en agua para formar hidrógeno APR, y (b) que contacta el hidrógeno APR y una segunda porción de la solución de material de alimentación sobre un segundo material catalítico para producir un producto de reacción que incluye, sin limitación,

un poliol, diol, cetona, aldehído, ácido carboxílico y/o alcohol. La segunda porción de la solución de material de alimentación preferentemente incluye hidrocarburos oxigenados derivados de la producción de hidrógeno APR además de los hidrocarburos oxigenados incluidos en la solución de material de alimentación original, sino que también puede incluir porciones de la solución de material de alimentación sin hidrocarburos oxigenados generados durante la formación de hidrógeno APR. El primer material catalítico es preferentemente un catalizador de conversión de fase acuosa (APR) y el segundo material catalítico es preferentemente un material capaz de catalizar las reacciones de hidrogenación. A menos que se indique de otra forma, cualquier exposición sobre los catalizadores de hidrogenación y catalizadores APR que se incluyen en la presente son ejemplos no limitantes de materiales catalíticos apropiados.

Como se describe de forma más completa abajo, la reacción favorecida termodinámicamente consume hidrógeno APR para producir una mezcla de polioles, dioles, cetonas, aldehídos y/o alcoholes. Bajo condiciones favorables, los procesos y los sistemas reactores descritos abajo pueden producir una mezcla que comprende predominantemente uno o más compuestos oxigenados, tales como dioles y otros polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y/o alcoholes. Por ejemplo, los procesos y los sistemas reactores descritos en

la presente pueden proporcionar un producto de reacción que contenga carbono con más del 50% de uno o más polioles, tales como propilenglicol. Preferentemente, sustancialmente todo el hidrógeno APR generado *in-situ* por el proceso APR se consume durante la reacción con los hidrocarburos oxigenados sobre el segundo material catalítico, sin la agregación de hidrógeno puro de una fuente externa.

Las Figuras 2, 3 y 4 muestran representaciones esquemáticas de vías posibles de reacción para la formación tanto de H_2 como de polioles, dioles, cetonas y alcoholes de hidrocarburos oxigenados sobre un catalizador de metal. En general, la formación de hidrógeno involucra las etapas de deshidrogenación y de reordenamiento subsiguiente que forman intermediarios que contienen átomos de carbono no enlazados a átomos de oxígeno. El carbohidrato primero pasa por la deshidrogenación para proporcionar intermediarios adsorbidos antes de la segmentación de los enlaces C-C o C-O. La segmentación subsecuente de los enlaces C-C lleva a la formación de CO y H_2, con el CO que reacciona después con agua para formar CO_2 y H_2 por la reacción del cambio agua-gas (WGS). La formación de polioles, dioles, cetonas, ácidos carboxílicos, aldehídos y/o alcoholes sigue donde se eliminan los grupos hidroxilo del hidrocarburo oxigenado por un mecanismo de deshidratación, con la subsecuente hidrogenación con el hidrógeno que se formó arriba. También es posible

formar polioles, dioles, cetonas y/o alcoholes en el catalizador de metal al segmentar primero los enlaces C-O en intermediarios de carbohidratos adsorbidos. Los intermediarios pueden ser convertidos entonces a poliol, diol, cetona, ácido carboxílico, aldehído y/o alcohol, dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción.

Solución de Material de Alimentación

La solución de material de alimentación preferida incluye hidrocarburos oxigenados solubles en agua derivados de biomasa. Como se utiliza en la presente, el término "biomasa" se refiere a, sin limitación, materiales orgánicos producidos por plantas (tales como hojas, raíces, semillas y tallos) y desechos microbianos y metabólicos de animales. Las fuentes comunes de biomasa incluyen: (1) desechos de agrocultivos, tales como tallos de maíz, paja, cáscaras de semillas, residuos de caña de azúcar, bagazo, cáscaras de nuez y estiércol de ganado, de aves de corral y de cerdos; (2) materiales de madera, tal como madera o corteza, aserrín, recortes de madera y residuos de fabricación; (3) desechos municipales, tales como desechos de papel y recortes de jardinería; y (4) cultivos energéticos, tales como álamos, sauces, mijo perenne, alfalfa, pasto azul, maíz, soya y lo similar. El material de alimentación puede ser fabricado de biomasa por cualquier medio conocido ahora o que se desarrolle en el futuro o puede ser simplemente sub-productos

84

84

de otros procesos, tales como el glicerol crudo de la producción de biodiesel.

Los hidrocarburos oxigenados pueden ser cualquier hidrocarburo que tiene al menos dos átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno. En la modalidad preferida, el hidrocarburo oxigenado es soluble en agua y tiene desde 2 hasta 12 átomos de carbono y más preferentemente desde 2 hasta 6 átomos de carbono. Preferentemente, el hidrocarburo oxigenado también tiene una relación oxígeno a carbono que varía desde 0.5:1 hasta 1.5:1, incluyendo cocientes de 0.75:1.0, 1.0:1.0, 1.25:1.0, 1.5:1.0 y otros cocientes intermedios. En la modalidad más preferida, los hidrocarburos oxigenados tienen una relación oxígeno a carbono de 1:1. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos oxigenados solubles en agua preferidos incluyen etanodiol, etanodiona, ácido acético, propanol, propanodiol, ácido propiónico, glicerol, gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido láctico, ácido pirúvico, ácido malónico, butanodioles, ácido butanoico, aldotetrosas, ácido tautárico, aldopentosas, aldohexosas, cetotetrosas, cetopentosas, cetohexosas, alditoles, azúcares, alcoholes de azúcar, celulósicos, lignocelulósicos, sacáridos, almidones, polioles y lo similar. Más preferentemente, el hidrocarburo oxigenado es azúcar, alcoholes de azúcar, celulosa, sacáridos y glicerol.

El hidrocarburo oxigenado se combina con agua para

proporcionar una solución acuosa de material de alimentación que tiene una concentración efectiva para causar la formación de los productos de reacción deseados. El agua puede ser agregada ya sea antes de poner en contacto el hidrocarburo oxigenado con el catalizador APR o al mismo tiempo que se contacta el hidrocarburo oxigenado con el catalizador APR. En la modalidad preferida, el agua se combina con el hidrocarburo oxigenado para formar una solución acuosa previa a poner en contacto el catalizador APR para un procesamiento más fácil, pero también se reconoce que el hidrocarburo oxigenado también puede ser colocado en la solución y luego complementado con agua en el tiempo en que entra en contacto con el catalizador APR para formar la solución acuosa de material de alimentación . Preferentemente el balance de la solución de material de alimentación es agua. En algunas modalidades, la solución de material de alimentación consiste esencialmente de agua, uno o más hidrocarburos oxigenados y, opcionalmente, uno o más modificadores de material de alimentación descritos en la presente, tal como álcali o hidróxidos de álcali o sales alcalinas térreas o ácidos. La solución de material de alimentación también puede contener cantidades insignificantes de hidrógeno, preferentemente menos de aproximadamente 1 bar (14.5 psi). En las modalidades preferidas, no se agrega hidrógeno al material de alimentación.

En la solución, el cociente agua a carbono es preferentemente desde aproximadamente 0.5:1 hasta aproximadamente 7:1, incluyendo cocientes intermedios tales como 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 y cualquier cociente intermedio. La solución de material de alimentación también se puede caracterizar como una solución que tiene al menos 20 por ciento del peso de la solución total como un hidrocarburo oxigenado. Por ejemplo, la solución puede incluir uno o más hidrocarburos oxigenados, con la concentración total de hidrocarburos oxigenados en la solución que son al menos de aproximadamente 20%, 30%, 40%, 50%, 60% o mayores por peso, incluyendo cualquier porcentaje intermedio y dependiendo de los hidrocarburos utilizados. Más preferentemente la solución de material de alimentación incluye al menos aproximadamente 20%, 30%, 40%, 50% o 60% de glicerol por peso, incluyendo cualquier porcentaje intermedio. Los cocientes y porcentajes de agua a carbono que estén fuera de los límites mencionados arriba también se incluyeron dentro del alcance de esta invención.

Producción de Hidrógeno

El hidrógeno APR se produce de material de alimentación bajo condiciones de conversión de fase acuosa. La temperatura de reacción y la presión se seleccionan preferentemente para mantener el material de alimentación en la fase líquida. Sin embargo, se reconoce que las

condiciones de temperatura y presión también pueden ser seleccionadas para producir hidrógeno más favorablemente en la fase de vapor. En general, la reacción APR y las reacciones subsecuentes de hidrogenación se deben llevar a cabo a una temperatura en la cual la termodinámica de la reacción propuesta sea favorable. La presión variará con la temperatura. Para las reacciones de líquidos en fase condensada, la presión dentro del reactor debe ser suficiente para mantener los reactivos en la fase líquida condensada a la entrada del reactor.

Para las reacciones de fase de vapor, la reacción se debe llevar a cabo a una temperatura en donde la presión del vapor del hidrocarburo oxigenado sea al menos de aproximadamente 0.1 atm (y preferentemente bastante más alto) y la termodinámica de la reacción sea favorable. Esta temperatura variará dependiendo de que se utilice el compuesto específico de hidrocarburo oxigenado, pero generalmente se encuentra en el rango de desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 450°C para reacciones que tienen lugar en la fase de vapor y, más preferentemente, desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 300°C para las reacciones de fase de vapor.

Para las reacciones de fase líquida, la temperatura de reacción puede ser desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 400°C y la presión de reacción desde

aproximadamente 72 psig hasta aproximadamente 1300 psig. Preferentemente, la temperatura de reacción es entre aproximadamente 120°C y aproximadamente 300°C y, más preferentemente entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 270° C. La presión de reacción es preferentemente entre aproximadamente 72 y 1200 psig, o entre aproximadamente 145 y 1200 psig, o entre aproximadamente 200 y 725 psig, o entre aproximadamente 365 y 600 psig. Debido a que el hidrógeno es producido *in-situ*, la presión se proporciona por un mecanismo de bombeo que también dirige la solución de material de alimentación a través del sistema reactor.

El método de fase líquida condensada también se puede efectuar de forma opcional utilizando un modificador que incrementa la actividad y/o el segundo material(es) catalítico (i.e. el sistema catalizador). Es preferible que el agua y el hidrocarburo oxigenado se reactiven en un pH adecuado o desde aproximadamente 1.0 hasta aproximadamente 10.0, incluyendo valores de pH en incrementos de 0.1 y 0.05 intermedios y más preferentemente en un pH de desde aproximadamente 4.0 hasta aproximadamente 10.0. En general, el modificador se agrega a la solución de material de alimentación en una cantidad que varía desde aproximadamente 0.1% hasta aproximadamente 10% por peso, en comparación con el peso total del sistema catalizador utilizado, aunque las cantidades fuera de este límite se incluyen dentro de la

89

89

presente invención.

Las sales alcalinas o alcalinas-térreas también se pueden agregar a la solución de material de alimentación para optimizar la proporción de hidrógeno en los productos de reacción. Los ejemplos de sales apropiadas solubles en agua incluyen uno o más seleccionados del grupo que consiste de un álcali o un hidróxido de metal alcalino-térreo, carbonato, nitrato o sal de cloruro. Por ejemplo, al agregar sales álcali (básicas para proporcionar un pH de aproximadamente pH 4.0 hasta aproximadamente pH 10.0 puede mejorar la selectividad del hidrógeno de las reacciones de conversión.

La agregación de compuestos ácidos también puede proporcionar un incremento en la selectividad a los productos de reacción deseados, en las reacciones de hidrogenación que se describen abajo. Es preferible que el ácido soluble en agua se seleccione del grupo que consiste de nitrato, fosfato, sulfato y sales de cloruro y mezclas de los mismos. Si se utiliza una modificador ácido opcional, es preferible que esté presente en una cantidad suficiente para reducir el pH de la corriente acuosa de alimentación a un valor entre aproximadamente pH 1.0 y aproximadamente pH 4.0. La disminución del pH de una corriente de alimentación en esta manera puede incrementar la proporción de dioles, polioles, cetonas, ácidos carboxílicos, aldehídos, alcoholes o alcanos en los productos finales de reacción.

En general, la reacción se debería conducir bajo condiciones en donde el tiempo de residencia de la solución de material de alimentación sobre el catalizador APR sea apropiada para generar una cantidad de hidrógeno APR suficiente para reaccionar con una segunda porción de la solución de material de alimentación sobre el catalizador de hidrogenación para proporcionar los productos deseados. Por ejemplo, en una modalidad, la WHSV de la reacción puede ser al menos aproximadamente de 1.0 gramo de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador APR y, preferentemente entre aproximadamente 1.0 a 5.0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador APR y más preferentemente entre aproximadamente 1.9 a 4.0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador APR.

Catalizador APR

El primer material catalítico es preferentemente un catalizador APR, típicamente un catalizador heterogéneo capaz de catalizar la reacción de agua e hidrocarburos oxigenados para formar hidrógeno bajo las condiciones describas arriba. El catalizador APR preferido incluye al menos un metal de transición del Grupo VIIIB y alguna aleación o mezclas de este. Preferentemente, el catalizador APR incluye al menos un metal de transición del Grupo VIIIB en combinación con al menos un segundo metal seleccionado de metal del Grupo VIIIB, Grupo VIIB, Grupo VIB, Grupo VB, Grupo IVB, Grupo IIB, Grupo

IB, Grupo IVA o Grupo VA. El metal del Grupo VIIB preferido incluye renio, manganeso o combinaciones de éstos. El metal del Grupo VIB preferido incluye cromo, molibdeno, tungsteno o una combinación de éstos. Los metales preferidos del Grupo VIIIB incluyen platino, rodio, rutenio, paladio, níquel o combinaciones de éstos.

La carga preferida del metal primario del Grupo VIIIB se encuentra en el rango de 0.25% en peso a 25% en peso en carbono, con porcentajes de incremento de peso del 0.10% y 0.05% intermedios, tales como 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% y 20.00%. El cociente atómico preferido del segundo metal se encuentra en el rango desde 0.25-a 1- hasta 10-a-1, incluyendo cocientes intermedios, tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00 y 7.50-a-1.

Una composición catalizadora preferida se obtiene además por la agregación de óxidos del Grupo IIIB, y óxidos de tierras raras asociados. En tal evento, los componentes preferidos serían óxidos ya sea de lantanio o cerio. El cociente atómico preferido de los compuestos del Grupo IIIB con el metal primario del Grupo VIIIB se encuentra en el rango de 0.25-a-1 hasta 10-a-1, incluyendo cocientes intermedios, tales como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00 y 7.50-a-1.

A menos que se especifique de otra forma, cuando se cita una composición catalizadora bimetálica APR como "X:Y" en la presente, en donde X y Y son metales, se refiere a un

92
92

grupo de composiciones catalizadoras que comprenden al menos metales X y Y en alguna combinación estequiométrica apropiada con la inclusión opcional de otros materiales. De forma similar, al citar una composición catalizadora como "$X_{1.0}Y_{1.0}$" se refiere en la presente a una composición que comprende al menos metales X y Y en una relación molar estequiométrica 1:1. Por lo tanto, las composiciones catalíticas preferidas particularmente son composiciones de metal bimetálicas descritas por la fórmula X:Y, en donde X es un metal del Grupo VIIIB y Y es un metal del Grupo VIIB, Grupo VIIB, Grupo VIB, Grupo VB, Grupo IVB, Grupo IIB, Grupo IB, Grupo IVA o Grupo VA. Por ejemplo, los catalizadores designados "Re:Pt" incluyen los catalizadores bimetálicos $Re_{1.0}Pt_{1.0}$ y $Re_{2.5}Pt_{1.0}$. Además, al citar un catalizador bimetálico 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 modalidades preferidas, el sistema catalizador puede incluir un soporte apropiado para suspender el catalizador en la solución de material de alimentación. El soporte debería ser uno que proporcione una plataforma estable para el catalizador elegido y las condiciones de reacción. El soporte puede tomar alguna forma que sea estable en las condiciones de reacción elegidas para

93
93

funcionar a los niveles deseados y específicamente estables en soluciones acuosas de material de alimentación. Tales soportes incluyen, sin limitación, carbono, sílice, sílice-alúmina, alúmina, zirconia, titania, ceria, vanadia y mezclas de los mismos. Además, se pueden utilizar los soportes nanoporosos tales como zeolitas, nanotubos de carbono o fulerenos de carbono. Los sistemas catalizadores particularmente útiles incluyen, sin limitación, platino apoyado en sílice, platino apoyado en sílice-alúmina, platino apoyado en alúmina, níquel apoyado en sílice-alúmina, níquel apoyado en alúmina, rutenio apoyado en sílice-alúmina, rutenio apoyado en alúmina, paladio apoyado en sílice-alúmina y níquel-platino apoyado en sílice-alúmina. En una modalidad, el sistema catalizador APR es platino en sílice-alúmina o sílice, con el platino en aleación posterior o mezclado con níquel, rutenio, cobre, hierro o renio. En otra modalidad, el sistema catalizador APR es níquel en sílice-alúmina o sílice, estando el níquel además aleado o mezclado con cobre, renio, rutenio o hierro.

Un soporte de catalizador particularmente preferido es carbono, especialmente los soportes de carbono que tienen áreas de superficie relativamente altas (mayores de 100 metros cuadrados por gramo). Tales carbonos incluyen carbón activado (granulado, en polvo o en pellets), paños, fieltros o fibras de carbón activado, nanotubos o nanocuernos

(nanohorns) de carbono, fulereno de carbono, panales de carbono de área de superficie alta, espumas de carbono (espumas reticuladas de carbono) y bloques de carbono. El carbono se puede producir ya sea por activación química o por vapor de turba, lana, lignita, carbón, cáscara de coco, huesos de oliva, y carbono con base oleosa. Otro soporte preferido es carbón activado granulado producido a partir de cocos.

El soporte también puede tratarse o modificarse para aumentar sus propiedades. Por ejemplo, el soporte puede tratarse, como para modificación de la superficie, para modificar las fracciones de superficie, tales como hidrógeno e hidroxilo. El hidrógeno de superficie y los grupos hidroxilo pueden causar variaciones locales del pH que afecten la eficacia catalítica. El soporte también puede modificarse, por ejemplo, al tratarlo con sulfatos, fosfatos, tungstenatos y silanos. Para los soportes de carbono, el carbono se puede pre-tratarse con vapor, oxígeno (del aire), ácidos inorgánicos o peróxido de hidrógeno para proporcionar más sitios de oxígeno de superficie. El pretratamiento preferido sería utilizar ya sea oxígeno o peróxido de hidrógeno. El carbono pretratado también puede modificarse por la adición de óxidos del Grupo IVB y Grupo VB. Se prefiere utilizar óxidos de titanio, vanadio, zirconia y mezclas de los mismos.

95

95

El sistema catalizador APR se puede preparar utilizando métodos convencionales que son conocidos a los expertos en la técnica. Estos métodos incluyen técnicas de impregnación por evaporación, técnicas de humectación incipiente, técnicas de deposición de vapor químico, revestimiento delgado, pulverización magnetrónica y lo similar. El método elegido para fabricar el catalizador no es particularmente crítico para el funcionamiento de la invención, con la condición de que los diferentes catalizadores produzcan resultados diferentes, dependiendo de consideraciones tales como el área general de superficie, porosidad, etc.

Producción del Compuesto Oxigenado

Varios compuestos oxigenados se pueden producir por los métodos y sistemas reactores preferidos. Por ejemplo, los productos de reacción pueden incluir uno o más dioles u otros polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes derivados de la reacción del hidrógeno APR generado *in-situ* con una porción de la solución de material de alimentación restante sobre un segundo material catalítico, preferentemente un catalizador de hidrogenación, bajo condiciones de temperatura de reacción, presión de reacción y velocidad espacial en peso por hora (WHSV) efectivas para producir los productos de reacción deseados. La temperatura y la presión se seleccionan preferentemente para conducir la

96

96

reacción en la fase líquida. Sin embargo, se reconoce que las condiciones de temperatura y presión también se pueden seleccionar para producir más favorablemente los productos deseados en la fase de vapor. En general, la reacción se deberá conducir en una temperatura donde la termodinámica de la reacción propuesta sea favorable. La presión variará con la temperatura y la WHSV. Para las reacciones líquidas de fase condensada, la presión dentro del reactor debe ser suficiente para mantener los reactivos en la fase líquida condensada a la entrada del reactor.

Para las reacciones de fase líquida, la temperatura de reacción puede ser desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 300°C y la presión de reacción desde aproximadamente 72 psig hasta aproximadamente 1300 psig. Preferentemente, la temperatura de reacción es entre aproximadamente 120°C y aproximadamente 270° C, y más preferentemente entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 270° C. La presión de reacción es preferentemente entre aproximadamente 72 y 100 psig, o entre aproximadamente 145 y 1200 psig, o entre aproximadamente 200 y 725 psig, o entre aproximadamente 365 y 600 psig.

Para las reacciones de fase de vapor, la reacción se deberá efectuar a una temperatura en donde la presión de vapor del compuesto de hidrocarburo oxigenado sea al menos aproximadamente 0.1 atm (y preferentemente bastante más alta)

97 97

y la termodinámica de la reacción sea favorable. Esta temperatura variará dependiendo del compuesto de hidrocarburo oxigenado específico que se utilice, pero en general, se encuentra en el rango de desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 300°C para las reacciones de fase de vapor.

El método de fase líquida condensada de la presente invención también se puede efectuar utilizando un modificador que incremente la actividad y/o estabilidad del sistema catalizador. Es preferible que el agua y el hidrocarburo oxigenado se reactiven en un pH apropiado de desde aproximadamente 1.0 hasta aproximadamente 10.0, incluyendo valores de pH en incrementos de 0.1 y 0.05 intermedios y, más preferentemente, en un pH de desde aproximadamente 4.0 hasta aproximadamente 10.0. En general, el modificador se agrega a la solución de material de alimentación en una cantidad que varía desde aproximadamente 0.1% hasta aproximadamente 10% por peso en comparación con el peso total del sistema catalizador que se utilice, aunque las cantidades fuera de este límite se incluyen dentro de la presente invención.

En general, la reacción deberá ser conducida bajo condiciones donde el tiempo de residencia de la solución de material de alimentación sobre el catalizador sea apropiado para generar los productos deseados. Por ejemplo, la WHSV de la reacción puede ser al menos aproximadamente de 1.0 gramo de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador por hora y

98
98

preferentemente entre aproximadamente 1.0 a 5.0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador por hora y, más preferentemente entre aproximadamente 1.9 a 4.0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo de catalizador por hora.

Catalizador de Hidrogenación

El segundo material catalítico es preferentemente un catalizador de hidrogenación heterogéneo capaz de catalizar la reacción de hidrógeno e hidrocarburos oxigenados para producir los productos de reacción deseados. El catalizador de hidrogenación preferido puede incluir cobre o al menos un metal de transición del Grupo VIIIB y alguna aleación o mezclas de éste. El catalizador también se puede construir para incluir ya sea cobre o al menos un metal de transición del Grupo VIIIB como un primer metal , y al menos un segundo metal de la selección de metales del Grupo VIIIB, Grupo VIIB, Grupo VIB, Grupo VB, Grupo IVB, Grupo IIB, Grupo IB, Grupo IVA o Grupo VA. El metal preferido del Grupo VIIB incluye renio, manganeso o combinaciones de éstos. El metal preferido del Grupo VIB incluye cromo, molibdeno, tungsteno o una combinación de éstos. Los metales preferidos del Grupo VIIIB incluyen platino, rodio, rutenio, paladio, níquel o combinaciones de éstos. En una modalidad, el catalizador preferido incluye hierro o renio y al menos un metal de transición seleccionado de iridio, níquel, paladio, platino, rodio y rutenio. En otra modalidad, el catalizador incluye

hierro, renio y al menos cobre o un metal de transición del Grupo VIIIB.

El segundo material catalítico es preferentemente un catalizador de hidrogenación que es diferente del primer material catalítico, el cual es preferentemente un catalizador APR, o un segundo catalizador capaz de trabajar en paralelo con o independientemente del catalizador APR. El catalizador de hidrogenación también puede ser un catalizador bifuncional. Por ejemplo, los soportes ácidos (e.g., soportes que tienen puntos isoeléctricos bajos) son capaces de catalizar las reacciones de deshidratación de compuestos oxigenados, seguidas por reacciones de hidrogenación en sitios catalizadores metálicos en la presencia de H_2, y que de nuevo guía a los átomos de carbono que no están enlazados con átomos de oxígeno. La vía bifuncional de deshidratación/hidrogenación consume H_2 y causa la formación subsecuente de varios polioles, dioles, cetonas, aldehídos y alcoholes. Ejemplos de tales catalizadores incluyen zirconia tungsteno, zirconia de titania, zirconia sulfatadas, alúmina ácida, sílice-alúmina y soportes heteropoliácidos. Los heteropoliácidos son una clase de ácidos en fase sólida que se ejemplifican por especies tales como $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_6P2W_{18}O_{62}$, y lo similar. Los heteropoliácidos son ácidos en fase sólida que tienen una estructura local bien definida, la más común de las cuales es

100 100

la estructura Keggin con base de tungsteno. La unidad Keggin comprende un tetrahedro PO_4, rodeado por un octahedro 12 WO_6. La unidad estándar tiene una carga de red (-3) y, por lo tanto, requiere 3 cationes para satisfacer la electroneutralidad. Si los catiónicos son protones, el material funciona como un ácido Bronsted. La acidez de estos compuestos (así como otras características físicas) se pueden "sintonizar" por la sustitución de diferentes metales en lugar del tungsteno en la estructura Keggin. Ver, por ejemplo, Bardin y col. (1998) *"Acidity of Keggin-Type Heteropolicompounds Evaluated by Catalytic Probe Reactions, Sorption Micro-calorimetry and Density Functional Quantum Chemical Calculations,"* J. or Physical Chemistry B, 102:10817-10825.

Similar al catalizador APR, el catalizador de hidrogenación se puede adherir a un soporte como se describió arriba. El soporte puede ser el mismo soporte que el utilizado para el catalizador PR o un soporte específico al catalizador de hidrogenación como se seleccionó para el resultado de reacción deseado.

La carga preferida del cobre o el metal primario del Grupo VIIIB se encuentra en el rango de 0.25% en peso a 25% en peso sobre carbono, con porcentajes en peso de incrementos intermedios de 0.10% y 0.05%, tales como 1.00%, 1.10%, 1.15%, 2.00%, 2.50%, 5.00%, 10.00%, 12.50%, 15.00% y

101

101

20.00%. La relación atómica preferida del segundo metal se encuentra en el rango de 0.25-a-1 hasta 10-a-1, incluyendo cualquier relación intermedia tal como 0.50, 1.00, 2.50, 5.00 y 7.50-a-1. En una modalidad, el catalizador de hidrogenación incluye hierro (Fe), un metal del Grupo VIIIB, con una relación atómica de Fe a metal primario del Grupo VIIIB desde 0.25-a-1 hasta 10-a-1. Si el catalizador se adhiere a un soporte, la combinación del catalizador y el soporte es desde 0.25% hasta 10% en peso del cobre o del metal primario del Grupo VIIIB.

El catalizador heterogéneo también se puede combinar con el catalizador APR para formar una mezcla que permita que se manifieste la reacción APR y la reacción de hidrogenación simultáneamente, o casi simultáneamente, en un recipiente de reactor único. En tal caso, al citar una composición catalizadora bimetálica como "X:Y", en donde X es un catalizador APR y Y es un catalizador de hidrogenación, se referirá a un grupo de composiciones catalizadores que comprende al menos catalizador APR X y catalizador de hidrogenación Y, en alguna combinación estequiométrica apropiada e incluyendo otros materiales cuando se indique. Por ejemplo, los catalizadores designados "Pt:Fe" incluyen la mezcla de $Pt_{1.0}Fe_{1.0}$ y $Pt_{2.5}Fe_{1.0}$. Los catalizadores particularmente preferidos incluyen $Pt_{1.0}Ni_{1.0}Fe_{1.0}$ y $Pt_{1.0}Fe_{1.0}Cu_{1.0}$, en donde Pt y Pt:Ni representan el catalizador

102 ~~102~~

APR y Fe y Fe:Cu representan el catalizador de hidrogenación.

La relación atómica preferida del catalizador APR (primer material catalítico) a catalizador de hidrogenación (segundo material catalítico) se encuentra en el rango de 5:1 a 1:5, tal como, sin limitación, 4.5:1, 4.0:1, 3.5:1, 3.0:1, 2.5:1, 2.0:1, 1.5:1, 1:1, 1:1.5, 1:2.0, 1:2.5, 1:3.0, 1:3.5, 1:4.0, 1:4.5, y cualesquier cantidades intermedias. Por ejemplo, en una modalidad, una mezcla catalizadora proporciona el catalizador APR que incluye platino y el catalizador de hidrogenación que incluye hierro (Pt:Fe) en una relación de 1:1. Si la mezcla catalizadora se adhiere a un soporte, la combinación del catalizador y el soporte pueden ser desde 0.25% en peso hasta 10% en peso de la mezcla.

El sistema catalizador de hidrogenación, ya sea solo o mezclado con el catalizador APR, se puede preparar utilizado métodos convencionales que son conocidos por los expertos en la técnica. Tales métodos incluyen la impregnación evaporativa, humedecimiento incipiente, acumulación química de vapor, técnicas de revestimiento delgado, pulverización magnetrónica y lo similar. El método elegido para fabricar el catalizador no es particularmente crítico para el funcionamiento de la invención, con la condición de que diferentes catalizadores producirán diferentes resultados, dependiendo de consideraciones tales

como el área general de la superficie, porosidad, etc.

Reactor

El sistema de reacción se puede configurar de forma que la dirección del flujo de la solución acuosa de material de alimentación pueda ser seleccionada para asegurar la interacción máxima del hidrógeno generado *in-situ* con la solución de material de alimentación. Por ejemplo, el reactor se puede diseñar de forma que se junte un catalizador APR y un catalizador de hidrogenación en un recipiente de reacción único, o separado, de forma que el catalizador PR y el catalizador de hidrogenación estén en vehículos de reacción separados. El reactor también puede ser diseñado para acomodar múltiples catalizadores APR y catalizadores de hidrogenación de forma que permitan la producción óptima de más de un producto de reacción. El sistema de reactor también puede incluir entradas adicionales para permitir la introducción de materiales complementarios para avanzar más o dirigir la reacción a los productos de reacción deseados y permitir el reciclaje de los sub-productos de reacción para su uso en el proceso de conversión.

El reactor se puede diseñar de manera que la solución de material de alimentación fluya horizontal, vertical o en diagonal respecto al plano gravitacional de manera que se maximice la eficacia del sistema. En sistemas en donde la solución de material de alimentación fluye

vertical o en diagonal respecto al plano gravitacional, la solución de material de alimentación puede fluir ya sea contra la gravedad (sistema de flujo ascendente) o con la gravedad (sistema de flujo descendente). En una modalidad preferida, el reactor está diseñado como un sistema de flujo ascendente de forma que la solución de material de alimentación fluya a través del reactor en una dirección ascendente. En esta modalidad, la solución de material de alimentación primero contacta un primer lecho de reacción que contiene un catalizador APR para producir hidrógeno APR. Debido a la configuración del reactor, el hidrógeno APR después es capaz, bajo ciertas condiciones, de percolar a través de un segundo lecho de reacción que contiene el catalizador de hidrogenación en una tasa mayor que o igual a la solución de material de alimentación para maximizar/mejorar la interacción de la solución de material de alimentación con el hidrógeno y el catalizador de hidrogenación.

En un reactor con una sola cámara, el catalizador APR y el catalizador de hidrogenación pueden colocarse en una configuración apilada para permitir que la solución de material de alimentación contacte primero el catalizador PAR y después el catalizador de hidrogenación, o una serie de catalizadores de hidrogenación dependiendo de los productos de reacción deseados. Las capas de reactivo del catalizador

105

APR y del catalizador de hidrogenación, o catalizadores, también se pueden colocar lado a lado, dependiendo del mecanismo particular de flujo empleado, tal como un sistema de flujo horizontal. En cualquier caso, la solución de material de alimentación se puede introducir en el recipiente de reacción a través de una o más entradas y después dirigirla a través de los catalizadores para procesamiento. En la modalidad preferida, la solución de material de alimentación se dirige a través del catalizador APR para producir hidrógeno APR, y después tanto el hidrógeno APR como la solución de material de alimentación restante se dirigen a través del catalizador de hidrogenación, o catalizadores, para producir los productos de reacción deseados. En modalidades que emplean una mezcla de catalizador APR y catalizador de hidrogenación, la generación del hidrógeno APR y los productos de reacción se pueden presentar simultáneamente o en paralelo.

En una configuración de reactor separado, el reactor se puede diseñar para permitir que la producción de hidrógeno APR se presente en un lecho de reactor en un recipiente de reacción con los productos de reacción generados en otros vehículos de reacción. Los vehículos de reacción se pueden configurar para corrida paralela o secuencial. En una configuración paralela, la solución de material de alimentación se puede separar para dirigir una

primera porción de la solución de material de alimentación al lecho del reactor de hidrógeno en donde se produce el hidrógeno APR y una segunda porción de un lecho del reactor de hidrogenación donde los productos de reacción deseados son producidos utilizando hidrógeno APR generado por el recipiente de reacción de hidrógeno. Alternativamente, el reactor se puede configurar para acomodar el uso de dos soluciones de material de alimentación separadas, con la primera solución de material de alimentación dirigida al recipiente de reacción de hidrogenación. En una configuración secuencial, el reactor puede ser diseñado de forma que la solución de material de alimentación fluya a través del recipiente de reacción de hidrógeno y dentro del recipiente de reacción de hidrogenación. En cualquiera de estos sistemas, debido a que el hidrógeno APR se produce *in-situ*, la presión se proporciona por medio de un mecanismo de bombeo que también lleva la solución de material de alimentación a través de las cámaras del reactor.

Materiales Complementarios

Los materiales y composiciones complementarios ("complementos") se pueden agregar a la solución de material de alimentación en varias etapas del proceso, a fin de aumentar la reacción o dirigirla a la producción de los productos de reacción deseados. Los complementos pueden incluir, sin limitación, ácidos, sales e hidrógeno adicional

107

o material de alimentación. Tales complementos se pueden agregar directamente a la corriente de material de alimentación antes de o contigua al contacto del catalizador de hidrogenación o directamente al lecho del reactor para la reacción de hidrogenación.

En una modalidad, el complemento puede incluir una solución de material de alimentación adicional para proporcionar hidrocarburos oxigenados adicionales para la reacción de hidrogenación. El material de alimentación puede incluir alguno o más de los hidrocarburos oxigenados que se mencionan abajo, incluyendo alguno o más de los alcoholes de azúcar, glucosa, polioles, glicerol o sacáridos. Por ejemplo, el material complementario puede incluir glicerol. En esta modalidad, el glicerol en estado natural se utiliza para iniciar la reacción y producir hidrógeno de forma que se evite la contaminación del catalizador de hidrogenación con contaminantes provenientes del glicerol en estado natural. El glicerol purificado se agrega después a la solución de material de alimentación antes de o a al mismo tiempo que la solución de material de alimentación original se pone en contacto con el catalizador de hidrogenación para incrementar los hidrocarburos oxigenados disponibles para procesamiento. Se anticipa que lo opuesto se puede emplear con el glicerol en estado natural que sirve como el complemento, dependiendo de las características del catalizador APR y el catalizador

108

de hidrogenación.

En otra modalidad, el complemento puede incluir sub-productos de la presente invención reciclados para su procesamiento posterior. Los sub-productos pueden incluir dioles, polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, alcoholes y otros productos generados por la práctica de la presente invención. Por ejemplo, el producto de reacción deseado de una modalidad de la presente invención es propilenglicol. Sin embargo, la producción de propilenglicol también puede causar la producción de otros polioles, cetonas, aldehídos, alcoholes y ácidos carboxílicos. Los polioles pueden ser reciclados y agregados de nuevo a la solución de material de alimentación antes de entrar en contacto con los catalizadores de hidrogenación a fin de proporcionar hidrocarburos oxigenados complementarios para la conversión a propilenglicol. De forma similar, se pueden agregar cetonas y alcoholes a la solución de material de alimentación antes de ponerla en contacto con el catalizador APR para complementar también la producción de hidrógeno.

En otra modalidad, el material complementario puede incluir ácidos y sales. La adición de compuestos ácidos puede proporcionar una mayor selectividad a los productos de reacción deseados. En las modalidades preferidas, el ácido soluble en agua puede incluir, sin limitación, nitrato, fosfato, sulfato, sales de cloruro y mezclas de los mismos.

109

Si se utilizan modificadores ácidos opcionales, se prefiere que estén presentes en una cantidad suficiente para reducir el pH de la corriente de alimentación acuosa a un valor entre aproximadamente pH 1.0 y aproximadamente pH 4.0. De esta manera, la disminución del pH de una corriente de alimentación puede incrementar la proporción de dioles, polioles, cetonas, alcoholes o alcanos en los productos de reacción finales.

En otra modalidad, el complemento puede incluir hidrógeno adicional agregado a la solución de material de alimentación para complementar el hidrógeno APR y para ayudar a dirigir la reacción de hidrogenación a un producto de reacción deseado. El término "hidrógeno complementario" se refiere al hidrógeno que no es generado de hidrocarburos oxigenados en el material de alimentación, tal como hidrógeno agregado al material de alimentación desde una fuente externa. Por ejemplo, el hidrógeno complementario se puede agregar al sistema para propósitos de incrementar la presión de reacción sobre el catalizador de hidrogenación, o incrementar la relación molar de hidrógeno a carbono y/u oxígeno a fin de mejorar el rendimiento de la producción de ciertos tipos de productos de reacción, tales como cetonas y alcoholes. El hidrógeno complementario se puede agregar a una relación molar de hidrógeno complementario a hidrógeno APR en cantidades no mayores de 1:1, y preferentemente no

110

~~110~~

mayores de 1:3, y más preferentemente no mayores de 1:10, y aún más preferentemente no mayores de 1:20. En la modalidad más preferida, el hidrógeno complementario no se agrega.

La cantidad de hidrógeno complementario que se agregará también se puede calcular por la consideración de la concentración de los hidrocarburos oxigenados en la solución de material de alimentación. Preferentemente, la cantidad de hidrógeno complementario agregado deberá proporcionar una relación molar de átomos de hidrógeno (i.e., 2 átomos de oxígeno por molécula de gas H_2) a átomos de oxígeno en los hidrocarburos oxigenados a moles de menos de o iguales a 1.0. Por ejemplo, en donde el material de alimentación es una solución acuosa que consiste de glicerol (3 átomos de oxígeno), la cantidad de hidrógeno complementario agregado a el material de alimentación es preferentemente no más de aproximadamente 1.5 moles de gas de hidrógeno (H2) por mol de glicerol (C3H8O3) y, preferentemente, no más de aproximadamente 1.25, 1.0, 0.75, 0.50 o 0.25. En general, la cantidad de hidrógeno complementario agregado es preferentemente menos de 0.75-veces y más preferentemente no más de 0.67, 0.50, 0.33, 0.30, 0.25, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05, 0.01 - veces la cantidad de hidrógeno total (hidrógeno APR e hidrógeno complementario) que proporcionaría una relación atómica 1:1, de átomos de oxígeno a hidrógeno.

La cantidad de hidrógeno APR dentro de un reactor

puede ser identificada o detectada por algún método apropiado. La presencia de hidrógeno APR se determina en base a la composición de la corriente de producto como una función de la composición de la corriente de material de alimentación, la composición(es) catalizadora y las condiciones de reacción, independientemente del mecanismo de reacción real que tiene lugar dentro de la corriente de material de alimentación. La cantidad de hidrógeno APR se puede calcular en base al catalizador, a las condiciones de reacción (e.g., tasa de flujo, temperatura, presión) y al contenido de material de alimentación y los productos de reacción. Por ejemplo, el material de alimentación se puede poner en contacto con el catalizador APR (e.g., platino) para producir hidrógeno APR *in-situ* y una primera corriente de producto de reacción en la ausencia de un catalizador de hidrogenación. El material de alimentación también se puede poner en contacto tanto con el catalizador APR como con el catalizador de hidrogenación para producir una segunda corriente de producto de reacción. Al comparar la composición de la primera corriente de producto de reacción y la segunda corriente de producto de reacción en condiciones de reacción comparables, uno puede identificar la presencia de hidrógeno APR y calcular la cantidad de hidrógeno APR producido. Por ejemplo, un incremento en la cantidad de compuestos oxigenados con grados mayores de hidrogenación en

112
112

el producto de reacción comparado con los componentes del material de alimentación puede indicar la producción de hidrógeno APR.

Productos de Reacción

La presente invención proporciona nuevos métodos para generar polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes en un solo proceso catalítico utilizando hidrógeno generado *in-situ*. Los polioles incluyen, sin limitación, dioles, trioles, 1,1,1tris(hidroximetil)-etano (trimetiloletano), sorbitol y mannitol. Los dioles incluyen, sin limitación, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol, hexilenglicol, heptilenglicol, octilenglicol, nonilenglicol y decilenglicol. Los trioles incluyen, sin limitación, glicerol (glicerina), trimetilopropano, hexanotriol, 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (trimetilopropano). Las cetonas incluyen, sin limitación, acetona, propan-2-ona, 2-oxopropanal, butan-2-ona, pentano-2,3-diona, pentano-2,4-diona, hexano-2-ona, reptan-2-ona, octan-2-ona, nona-2-ona, decan-2-ona e isómeros de éstos. Los ácidos carboxílicos incluyen, sin limitación, ácido láctico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico e isómeros y derivados de éstos, incluyendo derivados hidroxilados tales como ácido 2-hidroxibutanoico. Los aldehídos pueden incluir, sin limitación, acetaldehído, prionaldehído, butiraldehído,

pentanal, hexanal, heptanal, octanal, nonal, decanal e isómeros de éstos. Los alcoholes incluyen, sin limitación, metanol, etanol, alcohol propílico, alcohol isopropílico, propanol, alcohol butílico, alcohol isobutílico, butanol, pentanol, hexanol, heptanol.

Los productos específicos de reacción producidos por la práctica de la presente invención dependerán de varios factores, incluyendo, sin limitación, la solución de material de alimentación, concentración de agua, temperatura de reacción, presión de reacción, la reactividad de los catalizadores y la tasa de flujo de la solución de material de alimentación, ya que afecta la space velocity (la masa/volumen del reactivo por unidad de catalizador por unidad de tiempo), la velocidad gas hourly space (GHSV) y velocidad espacial en peso por hora (WHSV).

Preferentemente, el material de alimentación y la corriente de reacción se ponen en contacto con el primer material catalizador y el segundo material catalizador, respectivamente, a una velocidad weight hourly space (WHSV) que es suficientemente alta para producir una producto de reacción que comprende uno o más hidrocarburos oxigenados. Se cree que al disminuir la WHSV debajo de aproximadamente 0.5 gramos de los hidrocarburos oxigenados en el material de alimentación por hora puede se incrementar la cantidad de hidrocarburos en los productos de reacción. Por lo tanto, la

WHSV es preferentemente al menos aproximadamente 1.0 gramos de los hidrocarburos oxigenados en el material de alimentación por hora, más preferentemente la WHSV es aproximadamente 1.0 a 5.0 g/g hr, incluyendo una WHSV de aproximadamente 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 4.7, 3.8, 3.9, 4.0, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 y 5.o g/g hr. En un aspecto, el material de alimentación comprende glicerol contactado con un primer material catalítico a una WHSV de aproximadamente 1.9 o 4.0 g de glicerol/hora para producir un producto de reacción que contenga propilenglicol.

Un experto en la técnica apreciará que la variación de los factores anteriores, así como otros, en general producirá una modificación en la producción del producto de reacción. Por ejemplo, un incremento en la tasa de flujo, y de tal modo una reducción de la exposición de el material de alimentación al catalizador en el tiempo, probablemente causará una disminución en la cantidad de hidrógeno disponible para hidrogenación sobre el catalizador de hidrogenación. Un incremento en la tasa de flujo también puede limitar la cantidad de tiempo para que se de la hidrogenación y causar así el incremento en la producción de dioles y polioles de más alto nivel, con una reducción en las producciones de cetona y alcohol.

Un experto en la técnica también puede modificar las condiciones anteriores para mejorar la eficacia del sistema y mejorar los costos de elaboración de los productos de reacción. Por ejemplo, la modificación de la relación agua a hidrocarburo oxigenado en la solución de material de alimentación puede mejorar la eficacia térmica general del proceso al limitar la necesidad de controles externos de temperatura. El proceso es térmicamente eficiente si el proceso se lleva a cabo en una concentración de alimentación mayor del 20% de peso por compuesto oxigenado, preferentemente mayor de 30 wt%, más preferentemente mayor de 40% en peso y más preferentemente mayor de 50 wt%.

En una modalidad preferida, la presente invención proporciona un método para producir un poliol de una solución acuosa de material de alimentación que comprende glicerol. La Figura 2 muestra la reacción esquemática para la generación de propilenglicol de glicerol con generación de hidrógeno *in-situ*. En el esquema de reacción de la Figura 2, una porción del glicerol se hace reaccionar con agua bajo condiciones de conversión de fase acuosa para generar hidrógeno APR y sub-producto de dióxido de carbono (Trayectoria 1 en la Figura 2). La estequiometría de la Trayectoria 1 se muestra en la reacción 5, abajo:

$$C_3H_8O_3[\text{glicerol}] + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7\ H_2 \qquad (5)$$

Después, el hidrógeno APR generado se utiliza para la

reacción de deshidratación/hidrogenación (Trayectoria 2 en la Figura 2) para la generación selectiva de propilenglicol. La estequiometría de la Trayectoria 2 se muestra en la reacción 6, abajo:

$$C_3H_8O_3[\text{glicerol}] + H_2 \rightarrow C_3H_8O_2\ [\text{propilenglicol}] + H_2O \quad (6)$$

En esta etapa, una porción del glicerol en la solución de material de alimentación se pone en contacto con una porción del hidrógeno APR sobre un catalizador de hidrogenación, bajo condiciones de conversión de fase acuosa, apropiadas para producir polioles, tales como etilenglicol y propilenglicol. En la modalidad preferida, la combinación de las dos vías de reacción se presenta de acuerdo con la reacción general que se muestra en la reacción 7.

$$1.14C_3H_8O_3 \rightarrow C_3H_8O_2 + 0.43CO_2 + 0.57H_2O \quad (7)$$

De esta estequiometría teórica, 0.14 moléculas de glicerol deben ser reformadas para generar hidrógeno APR para hidrogenar una molécula de glicerol a propilenglicol.

En otra modalidad, la presente invención proporciona un método para producir un alcohol a partir de una solución acuosa de material de alimentación que comprende glicerol. La Figura 3 proporciona una ilustración esquemática que muestra un proceso para convertir glicerol a un alcohol con la generación de hidrógeno *in-situ*. En este proceso, el glicerol es convertido simultáneamente (i.e., Etapas 1 y 2 efectuadas de forma concurrente sobre un lecho

único de reactor) a hidrógeno APR y un alcohol (y otros productos de reacción APR tal como monóxido de carbono, dióxido de carbono, propilenglicol, metano, etano, propano). La estequiometría de la Trayectoria 1 se muestra en la reacción 8, abajo:

$$C_3H_8O_3\ [glicerol] + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7\ H_2 \qquad (8)$$

La estequiometría de la Trayectoria 2 se muestra en la reacción 9 abajo:

$$C_3H_8O_3[glicerol]+2H_2 \rightarrow C3H8O[alcohol\ propílico]+2H_2O \qquad (9)$$

La reacción general de estequiometría para generar 1 molécula de alcohol propílico se muestra en la reacción 10, abajo:

$$1.28C_3H_8O_3[glicerol] \rightarrow C_3H_8O[alcohol\ propílico]+0.86CO_2+1.1.14H_2O \qquad (10)$$

De esta estequiometría teórica, 0.28 moléculas de glicerol deben ser reformadas para generar suficiente hidrógeno APR para hidrogenar una molécula de glicerol a alcohol propílico.

Aún en otra modalidad, se proporcionan los métodos para producir alcohol de una solución acuosa de material de alimentación que comprende sorbitol. La Figura 4 también proporciona una ilustración esquemática que muestra un proceso para convertir sorbitol a un alcohol con la generación de hidrógeno *in-situ*. En este proceso, el sorbitol se convierte simultáneamente (i.e., Etapas 1 y 2 que se efectúan de forma concurrente sobre un lecho único de reactor) a hidrógeno y un alcohol (y otros productos de

118

118

reacción APR tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, propano, butano, pentano y hexano). La estequiometría de la Trayectoria 1 se muestra en la reacción 11, abajo:

$$C_6H_{14}O_6[\text{sorbitol}]+6H_2O \rightarrow 6CO_2+13\ H_2 \qquad (11)$$

La estequiometría de la Trayectoria 2 se muestra en la reacción 12, abajo:

$$C_6H_{14}O_6[\text{sorbitol}]+5H_2 \rightarrow C_6H_{14}O[\text{hexanol}]+5H_2O \qquad (12)$$

La estequiometría general de reacción para generar 1 molécula de hexanol se muestra en la reacción 13, abajo:

$$1.38C_6H_{14}O_6[\text{sorbitol}] \rightarrow C_6H_{14}O[\text{hexanol}]+2.30CO_2O+2.69H_2O \qquad (13)$$

De esta estequiometría teórica, se reforman 0.38 moléculas de sorbitol para generar suficiente hidrógeno APR para hidrogenar una molécula de sorbitol a hexanol.

Un método preferido para generar un compuesto oxigenado comprende las etapas de: poner en contacto un primer material catalítico que comprende uno o más metales del Grupo VIII con una primera porción de una solución acuosa de material de alimentación que comprende agua y al menos un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene dos o más átomos de carbono, a: una temperatura de aproximadamente 80°C a 400° C; una velocidad espacial en peso por hora de al menos aproximadamente 1.0 gramo del hidrocarburo oxigenado por gramo del primer material catalítico por hora; y una presión donde el agua y los hidrocarburos oxigenados son líquidos

119

condensados, para producir hidrógeno (APR) de conversión de fase acuosa; y hacer reaccionar el hidrógeno APR con una segunda porción de la solución de material de alimentación sobre un segundo material catalítico, el segundo material catalítico diferente del primer catalítico y seleccionado del grupo que consiste de: hierro, rutenio, cobre, renio, cobalto, níquel, aleaciones de éstos y mezclas de los mismos, a: una temperatura de aproximadamente 100°C a 300° C; y una presión de aproximadamente 200 psig hasta aproximadamente 1200 psig, para producir un producto de reacción que comprende uno o más compuestos oxigenados seleccionados del grupo que consiste de un poliol, un diol, una cetona, un aldehído, un ácido carboxílico y un alcohol. En un aspecto, la primera porción de la solución de material de alimentación y/o la segunda porción de la solución de material de alimentación se ponen en contacto con el primer material catalítico y el segundo material catalítico en un recipiente de reactor a una temperatura de aproximadamente 200°C hasta 270° C, incluyendo 210° C, 220° C, 230° C, 240° C, 250° C, 260°C e intervalos de 1°C entre 200°C y 270° C. En otro aspecto, la segunda porción de la solución de material de alimentación se pone en contacto con el hidrógeno APR y el segundo material catalítico a una presión mayor de aproximadamente 365 psig (e.g., 365-1,200 psig), preferentemente mayores de 400 psig (e.g., 478 psig o 400 -

120

120

1200 psig) o mayores de 500 psig (e.g., 585 psig o 500 - 1,200 psig). El material de alimentación se pasa preferentemente a través de un reactor a una velocidad espacial en peso por hora (WHSV) seleccionada para proporcionar una corriente de producto que comprende uno o más compuestos oxigenados, incluyendo al menos uno de: un poliol, una cetona, un aldehído, un ácido carboxílico y un alcohol. Por ejemplo, la WHSV puede ser aproximadamente 1.0 a 5.0 gramos (incluyendo 1.0-4.0, 1.0-3.0, 1.0-2.0, 2.0-5.0, 3.0-5.0, 4.0-5.0 y algún otro intervalo de 0.1 intermedio) del hidrocarburo(s) oxigenado en el material de alimentación, por gramo de la mezcla catalítica, por hora.

Otro método preferido del propilenglicol generador comprende la etapa de poner en contacto un sistema catalizador heterogéneo que comprende uno o más metales del Grupo VIII (e.g., uno o más metales que incluyan platino) y un catalizador de hidrogenación con una solución acuosa de material de alimentación que comprenda agua y un hidrocarburo oxigenado soluble en agua (e.g., glicerol o sorbitol) a una temperatura y presión apropiada para mantener el material de alimentación en una fase líquida (e.g., incluyendo temperaturas de aproximadamente 100°C a 300° C) a una velocidad espacial en peso por hora de al menos aproximadamente 1.0 gramos de hidrocarburo oxigenado soluble en agua por gramo del catalizador heterogéneo por hora y una

presión donde el material de alimentación permanezca como un líquido condensado para producir un producto de reacción que comprende uno o más compuestos oxigenados, tales como un poliol (e.g., propilenglicol), un aldehído, una cetona, un ácido carboxílico (e.g., ácido láctico) y/o un alcohol. El sistema catalizador heterogéneo puede incluir un primer material catalizador que contenga un metal del Grupo VIII o algún catalizador APR apropiado, y un segundo catalizador que contenga un catalizador de hidrogenación. El sistema catalizador heterogéneo puede ser una mezcla catalítica del metal del Grupo VIII y el catalizador de hidrogenación. El sistema catalizador heterogéneo también pueden ser dos materiales catalíticos separados, incluyendo un catalizador APR y un catalizador de hidrogenación, contactado por separado o junto con el material de alimentación. Preferentemente, el sistema catalizador heterogéneo incluye el primer material catalítico (e.g., un catalizador APR que contiene al menos un metal del Grupo VIII) y el segundo material catalítico (e.g., un catalizador de hidrogenación) en una relación molar de 5:1 a 1:5, incluyendo relaciones de 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e intervalos de relación de 0.1 entre 5:1 y 1:5.

En ciertos aspectos de las modalidades preferidas, el primer material catalítico comprende al menos un metal de transición seleccionado del grupo que consiste de platino,

122

níquel, paladio, rutenio, rodio, renio, iridio, aleaciones de éstos y mezclas de los mismos. Alternativamente, el primer material catalítico también se puede seleccionar de uno o más de los siguientes grupos: platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, renio, iridio y mezclas de los mismos; platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, renio, iridio y aleaciones de éstos; platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, renio, iridio, aleaciones de éstos y mezclas de los mismos; platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, iridio, aleaciones de estos y mezclas de los mismos; platino, níquel, paladio, renio, iridio, aleaciones de éstos y mezclas de los mismos; níquel, paladio, rutenio, rodio, renio, iridio, aleaciones de éstos y mezclas de los mismos; y níquel, paladio, rutenio, rodio, iridio, aleaciones de éstos y mezclas de los mismos.

En ciertos aspectos de las modalidades preferidas, el segundo material catalítico se selecciona de uno o más de los siguientes grupos: hierro, níquel, rutenio y cobalto; hierro, rutenio y cobalto; hierro, níquel y cobalto; hierro, níquel y rutenio; níquel, rutenio y cobalto; hierro, níquel y rutenio y hierro y cobalto. Preferentemente, el segundo material catalítico es diferente del primer material catalítico.

Opcionalmente, el primer material catalítico y/o segundo material catalítico se puede adherir a uno o más materiales de soporte apropiados, tales como un soporte con

sitios de ácido Bronsted. El soporte puede comprender carbono. También opcionalmente, el catalizador heterogéneo puede consistir esencialmente de (o consistir de) aproximadamente 5% en peso de hierro y platino en una relación molar de aproximadamente 1:1 sobre un soporte de carbón activado; el material de alimentación puede comprender al menos aproximadamente 20% en peso (incluyendo 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, °00% y cantidades de 1% intermedias) de uno o más hidrocarburo(s) oxigenado tal como glicerol y/o sorbitol; el material de alimentación se puede poner en contacto con el catalizador heterogéneo a una velocidad espacial en peso por hora de aproximadamente 1.0 a 5.0 gramos de glicerol por gramo del catalizador heterogéneo, por hora, y una presión de aproximadamente 250- 600 psig (incluyendo 300 - 600 psig, 300 - 1,200 psig, 365 - 600 psig, 365 - 1,200 psig, 400 - 600 psig, 478 psig, 478 - 1,200 psig, 585 psig y 585 - 1,200 psig); o el producto de reacción tiene una producción de carbono de propilenglicol del 40% o mayor (incluyendo 50%, 60%, 70%, 80%, 90% o mayor). La cantidad de propilenglicol en el producto de reacción es preferentemente al menos aproximadamente 5%, 10%, 20%, 30% o 40% de la cantidad de producto líquido de reacción.

Cuando está presente, la cantidad de hidrógeno complementario se proporciona preferentemente escasamente. Preferentemente, el material de alimentación es

124

sustancialmente libre de hidrógeno complementario a través del proceso de reacción. Más preferentemente, la cantidad de hidrógeno complementario externo se proporciona en cantidades que proporcionan menos de un átomo de hidrógeno por átomo de oxígeno en todos los hidrocarburos oxigenados en la corriente de material de alimentación, previa al contacto con un catalizador. Por ejemplo, la relación molar entre el hidrógeno complementario y los hidrocarburos oxigenados totales solubles en agua en la solución de material de alimentación se selecciona preferentemente para proporcionar no más de un átomo de hidrógeno en el hidrógeno complementario (externo) por átomo de oxígeno en el hidrocarburo oxigenado. En general, la relación molar del hidrocarburo(s) oxigenado en el material de alimentación al hidrógeno complementario (externo) introducido a el material de alimentación es preferentemente no mayor de 1:1, más preferentemente hasta 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1 o mayor (incluyendo 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1 y 19:1). La cantidad (mols) de hidrógeno introducido a el material de alimentación de una fuente externa es preferentemente 0 - 30%, 0 - 25%, 0 - 20%, 0 - 15%, 0 - 10%, 0 - 5% 0 -2%, 0 - 1% del número total de mols del hidrocarburo(s) oxigenado en el material de alimentación, que incluye todos los intervalos intermedios. También preferentemente, cuando la solución de material de

alimentación o alguna porción de ésta se hace reaccionar con hidrógeno APR y un hidrógeno externo, la relación molar de hidrógeno APR a hidrógeno externo es al menos 3:1, incluyendo relaciones de 5:1, 10:1, 20:1 y relaciones intermedias (incluyendo 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1 y 19:1).

En otra modalidad, se proporcionan composiciones de materia. La composición de material se puede encontrar dentro de un sistema reactor, incluyendo dentro del recipiente de reactor y/o dentro de un separador anexo a éste. La composición de material puede comprender agua, glicerol, ácido carboxílico, dióxido de carbono, propilenglicol y una composición catalizadora que comprende un primer material catalítico y un segundo material catalítico como se describe arriba. Preferentemente, la composición catalizadora incluye un metal del Grupo VIII y un catalizador de hidrógeno (e.g., platino y hierro).

En otra modalidad, se proporcionan sistemas de reacción. El sistema de reacción para producir compuestos oxigenados a partir de un poliol puede incluir: un primer lecho de reacción adaptada para recibir una solución acuosa de material de alimentación que comprende agua y al menos un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene dos o más átomos de carbono, el primer lecho de reacción comprende un primer catalizador como se describe arriba, configurado para

126

poner en contacto una primera porción de la solución de material de alimentación en una fase condensada para formar una corriente reactiva que comprende hidrógeno; y un segundo lecho de reacción configurada para recibir la corriente reactiva de el primer lecho de reacción, el segundo lecho de reacción comprende un segundo material catalítico como se describe arriba y configurado para causar una reacción entre el hidrógeno y una segunda porción de la solución de material de alimentación para producir una corriente de producto que comprende uno o más compuestos oxigenados seleccionados del grupo que consiste de un poliol (e.g., un diol), una cetona, un aldehído, un ácido carboxílico y un alcohol.

Los siguientes ejemplos se incluyen solamente para proporcionar una descripción de la invención que nos ocupa. Por tanto, los siguientes ejemplos sirven para iluminar la naturaleza de la invención, pero no limitan el alcance de la invención descrita y reivindicada en la presente de manera alguna.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Sistema Reactor Ilustrativo 1

La Figura 5 es una ilustración esquemática que muestra un proceso preferido para convertir una solución de material de alimentación 1 a un producto final deseado 12 utilizando un reactor único que contiene un catalizador compuesto de una mezcla del catalizador APR y del catalizador

127

de hidrogenación. La solución de material de alimentación 1 incluye agua combinada con uno o más hidrocarburos oxigenados, tales como glicerol o alcohol de azúcar. La solución de material de alimentación 1 se combina con una corriente de reciclado 15 que contiene polioles no reactivados, agua y subproductos del proceso, tales como metanol y etanol, del proceso. La corriente combinada 2 se alimenta por medio de una bomba HPLC (no se muestra) al sistema reactor 3 que tiene el catalizador APR7 de hidrogenación, en donde una porción de la corriente reacciona con agua sobre el catalizador para formar hidrógeno APR, el cual reacciona subsecuentemente con la otra porción de la corriente sobre el catalizador de hidrogenación para generar los productos deseados.

La corriente efluente 4 del reactor 3 contiene una mezcla de agua, hidrógeno, dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros, alcoholes ligeros (metanol y etanol), productos de diol y glicerol no reactivado. La mezcla se enfría y se separa en un separador de dos fases 5 en donde los gases no condensados (tales como hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano y propano) se retiran por medio de la corriente 6 de la fase que contiene los alcoholes y dioles solubles en agua. Ya sea que la corriente no condensable 6 se pueda poner en combustión para crear calor del proceso (e.g., calor para efectuar la reacción en el reactor 3) o enviar a un

sistema de separación en donde el hidrógeno se pueda recuperar del reciclado de vuelta a la corriente 2. La corriente acuosa 7 se puede enviar a un separador 8 en donde los alcoholes ligeros (metanol y etanol) y el agua se retiran y reciclan de vuelta por medio de la corriente 10 a la entrada del reactor 2. La corriente acuosa 7 se puede enviar a un separador 8 en donde los alcoholes ligeros (metanol y etanol) y agua se retiran y se reciclan de vuelta por medio de la corriente 10 a la entrada del reactor. Una corriente de purga 14 se incluye para evitar la acumulación de agua en el sistema de reactor.

Un producto en estado natural 9, que contiene glicerol no reactivado y productos deseados de poliol, diol, cetona, aldehído, ácido carboxílico y/o productos de alcohol, se recupera del separador 8 por medio de la corriente 9 y se envía a un separador de acabado, en donde el producto deseado 12 se separa del glicerol no reactivado 13. La corriente de glicerol no reactivado se agrega después a la corriente 10 y se recicla de vuelta al sistema reactor por medio de la corriente 15.

Ejemplo 2: Sistema Reactor Ilustrativo 2

La Figura 6 es un esquema que muestra otro proceso preferido para convertir una solución de material de alimentación de poliol 101 a un producto final de diol 114 utilizando un sistema reactor que incluye un primer lecho de

129

reacción 103 que tiene un catalizador APR y un segundo lecho de reacción 104 que tiene un catalizador de hidrogenación. La solución de material de alimentación 101 incluye agua combinada con uno o más hidrocarburos oxigenados, tales como alcohol de azúcar o glicerol. La solución de material de alimentación 101 se combina con una corriente de reciclado 117 que contiene polioles no reactivados, agua y subproductos no deseables (e.g., metanol y etanol). La corriente combinada 102 se alimenta por medio de una bomba HPLC (no mostrado) al primer lecho de reacción 103, en donde una porción de la corriente se hace reaccionar con agua sobre el catalizador APR para formar hidrógeno APR. Los alcoholes reciclados (metanol y etanol) también se hacen reaccionar con agua sobre el catalizador PAR para formar hidrógeno APR e hidrocarburos ligeros, tales como metano y etano.

El efluente que contiene hidrógeno APR, agua, CO_2, hidrocarburos ligeros y polioles se cambia de este primer lecho de reacción 103 al segundo lecho de reacción 104 en donde el hidrógeno APR se hace reaccionar con una porción de los polioles para generar los productos deseados. En esta ilustración, el lecho de reactor 103 y el lecho de reactor 104 se colocan en una orientación de flujo ascendente para permitir que el hidrógeno APR generado se percole desde el lecho de reactor 103 a través del lecho de reactor 104 para maximizar la interacción de hidrógeno APR y corriente 102

130

130

sobre el catalizador de hidrogenación. Los lechos de reactor 103 y 104 también se pueden diseñar para acomodar las orientaciones de flujo descendente o de flujo horizontal.

La corriente efluente 105 del sistema reactor contiene una mezcla de agua, hidrógeno, dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros, alcoholes ligeros (metanol y etanol), productos de diol y poliol y glicerol no reactivados. La mezcla se enfría y se separa en un separador de dos fases 106, en donde los gases no condensables (tales como hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano y propano) se retiran por medio de la corriente 107 de la fase que contiene los alcoholes solubles en agua, dioles y polioles. La corriente no condensable 107 ya sea que se ponga en combustión para crear calor del proceso o enviar a un sistema de separación en donde el hidrógeno se recupera para el posible reciclado de vuelta a la corriente 102. La corriente acuosa 108 se envía a un separador 109 en donde los alcoholes ligeros (metanol y etanol) y agua se retiran y se reciclan de vuelta por medio de la corriente 110 a la entrada del reactor. Una corriente de purga 116 se incluye para prevenir una acumulación de agua en el sistema reactor.

Una corriente de producto en estado natural 112, que contiene glicerol no reactivado y los productos deseados de poliol, diol y/o alcohol, se recuperan del separador 109 por medio de la corriente 112 y se envían a un separador de

131
131

acabado/afinación 113, en donde el producto deseado 114 se separa del glicerol no reactivado 115. La corriente de glicerol no reactivado se agrega a la corriente 110 y se recicla de vuelta al sistema reactor por medio de la corriente 117.

Ejemplo 3: Sistema Reactor Ilustrativo 3

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

La solución de material de alimentación 201 incluye agua combinada con uno o más hidrocarburos oxigenados, tales como glicerol o alcohol de azúcar. La solución de material de alimentación 201 puede contener la misma combinación como solución de material de alimentación 205 o una combinación de uno o más compuestos oxigenados de bajo costo, tales como metanol de desecho de un proceso de biodiesel, etilenglicol del anticongelante consumida, o alcoholes de bajo costo. La corriente 201 también se puede combinar con corriente de reciclado 218, la cual contiene polioles no reactivados, agua y subproductos no deseables, tales como metanol y etanol, para formar corriente combinada 202.

La corriente combinada 202 se alimenta por medio de

132

132

una bomba HPLC (no mostrada) al lecho de reactor 203 que tiene un catalizador APR. Los hidrocarburos oxigenados en la corriente combinada 202 se hacen reaccionar con agua sobre el catalizador APR para formar hidrógeno APR, mientras que los alcoholes reciclados (e.g., metanol y etanol) forman hidrógeno e hidrocarburos ligeros, tales como metano y etano.

El efluente del primer lecho de reacción 204, que contiene hidrógeno APR, agua, CO_2, hidrocarburos ligeros e hidrocarburos sin hacer reaccionar, se combina con el complemento 205. En esta ilustración, el complemento 205 es una solución de material de alimentación que contiene un grado más alto de hidrocarburos oxigenados, tales como glicerol purificado. El efluente combinado 204 y el complemento 205 se conducen al lecho del reactor 206 que incluye un catalizador de hidrogenación para hacer reaccionar el hidrógeno APR con los hidrocarburos oxigenados para generar el producto de poliol, diol y/o alcohol deseado 215. La corriente efluente 207 del reactor contiene una mezcla de agua, hidrógeno, dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros, alcoholes ligeros /metanol y etanol), polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y glicerol sin hacer reaccionar.

La mezcla se enfría y se separa en un separador de dos fases 208, en donde los gases no condensables, tales como hidrógeno, dióxido de carbono, metano, etano y propano se

retiran por medio de la corriente 209 de la fase que contiene polioles, alcoholes y/o dioles solubles en agua. La corriente 209 ya sea que se someta a combustión para crear calor del proceso o se envía a un sistema de separación en donde se puede recuperar hidrógeno para el posible reciclado de vuelta a la corriente 201 o utilizarlo como un complemento 205.

La corriente 210 se envía a un separador 211 en donde los alcoholes ligeros (metanol y etanol y agua se eliminan y reciclan de vuelta por medio de la corriente 212 a la entrada del reactor. Una corriente de purga 217 se incluye para prevenir una acumulación de agua en el sistema reactor. Una corriente de producto en estado natural 213 que contiene el producto deseado 215 se separa de los hidrocarburos sin hacer reaccionar 216. La corriente de hidrocarburo sin hacer reaccionar se agrega a la corriente 216 y se recicla de vuelta al sistema de reactor por medio de la corriente 218 o se utiliza como complemento 205.

Ejemplo 4: Sistema de Reacción Ilustrativo 4

La generación de polioles de glicerol se efectúa utilizando el sistema de prueba ilustrado en la Figura 8. El rector en el sistema se configura en una orientación de flujo descendente el cual mejora el contacto de las soluciones acuosas de material de alimentación con hidrógeno APR generado *in-situ* conforme fluye a través del reactor.

Los catalizadores se cargan en un reactor de tubo de acero inoxidable 1, el cual se instala en un calentador de bloque de aluminio 2 para mantener las condiciones isotérmicas. La temperatura de reacción es controlada por el subsistema de control de temperatura. Algunos componentes del subsistema de control de temperatura (no se muestran en la Figura 8) incluyen un termopar insertado en el reactor de tuvo, calentadores resistivo instalados en el bloque de aluminio y un controlador PID.

Las soluciones de sustrato (i.e., soluciones de material de alimentación) se pueden seleccionar para ser alimentadas continuamente en el reactor utilizando una bomba HPLC 3. El material que sale del reactor se enfría conforme pasa a través del intercambiador térmico 4 antes de entrar al separador de fase 5.

Los gases salen del separador de fase por medio del tubo de distribución de gases 6, el cual se mantiene en una presión constante por el subsistema de control de presión. Los componentes del subsistema de control de presión incluyen: el sensor de presión 7, válvula de control de presión 8, y controlador PID 9. La cantidad de gas liberado por la válvula de control de presión 8 se mide por medio del medidor de flujo de masa 10. La composición de este gas se monitorea por cromatografía de gases.

El nivel de líquido en el separador de fase 5 se

mantiene en un nivel constante por medio del subsistema de control de nivel. Los componentes del subsistema de control de nivel incluyen el sensor de nivel 11 en el separador de fase, una válvula de control de nivel 12 y el controlador PID 13. La solución acuosa drenada del separador de fase durante un experimento de evaluación de canalización se recoge y la cantidad colectada se mide por gravimetría. El análisis de esta solución puede incluir, pH, concentración total de carbono orgánico, GC para determinar las concentraciones de sustrato sin hacer reaccionar e intermedios específicos y productos secundarios.

Ejemplo 5: Preparación del soporte mejorado de carbono

Se utilizó peróxido de hidrógeno para funcionalizar los carbonos activados para proporcionar mejores soportes para los catalizadores. Ver S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.C. Roman-Martínez, C. Salinas Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Catálisis Aplicada A: General 170(1998)93. Lentamente, se agregó carbón activado, 61 g, a 1600 ml de 30% de solución de peróxido de hidrógeno. Una vez que se completó la agregación de carbono, la mezcla se dejó durante la noche. La fase acuosa se decantó y el carbono se lavó tres veces con 1600 ml de agua DI, después se secó a vacío a 100° C.

Ejemplo 6: Preparación de un sistema catalizador bimetálico

Se preparó un sistema catalizador bimetálico que

contiene una mezcla de 5% en peso de platino (catalizador APR) y hierro (catalizador de hidrogenación (relación molar 1:1) apoyado en carbón activado, utilizando técnicas de humedad incipiente. Se aplicó por goteo una solución acuosa, con un volumen igual al volumen de humedad incipiente del carbono que se impregnará, 10.4 ml y que contiene 1.72 g de hexacloroplatinato de dihidrógeno (IV) hexhidrato (Alfa Aesar, 39.85% Pt) y 1.42 g de nonahidrato de nitrato de hierro(III) (Alfa Aesar), mientras se agitaba, a 13.02 g de carbono funcionalizado con peróxido de hidrógeno (Ejemplo 5). El carbono humedecido se secó a 100° C, a vacío.

Ejemplo 7: Producción de Propilenglicol

El sistema catalizador descrito en el Ejemplo 6 se probó en el aparato descrito en el Ejemplo 4 utilizando una solución de material de alimentación que contiene 50w% de glicerol. Antes de introducir la solución de material de alimentación de glicerol, el catalizador se trató bajo hidrógeno fluido a 350° C. Las condiciones de reacción se ajustarom a 240° C, 33.0 bars (478 psig) y WHSV de 4.0 gramos de glicerol por gramo de catalizador, por hora. La conversión de glicerol fue de 64%. Este experimento se repitió con una segunda solución de material de alimentación que contiene 50% en peso de glicerol y 50% de agua alimentada sobre el catalizador del Ejemplo 6 las siguientes condiciones de reacción: 260° C, 40.3 bars (585 psig), WHSV de 1.9 gramos

137
137

de glicerol por gramo de catalizador por hora.

En un régimen de baja temperatura, todas las presiones y cantidades de catalizador que se utilizaron están disponibles en el mercado para el proceso APR. Las conversiones de glicerol de estos dos casos fueron de 64% y 88% del máximo teórico, respectivamente. La Figura 9 resume la producción de productos que contienen carbono y muestra la selectividad de la conversión de glicerol a los productos que contienen carbono para las reacciones de alta y baja temperatura. El gráfico muestra que el propilenglicol fue el principal producto generado, seguido por dióxido de carbono (un subproducto de la generación *in-situ* de hidrógeno APR), etanol y etilenglicol. Los alcanos de fase gaseosa incluyeron metano, etano y propano, siendo el metano el alcano de fase gaseosa más abundante.

Los resultados confirman que es posible generar propilenglicol en producciones razonables por medio de la conversión de fase líquida de soluciones acuosas de glicerol y que es posible generar cantidades significativas o predominantes de propilenglicol de glicerol con hidrógeno generado *in-situ* y, preferentemente, sin introducir concurrentemente hidrógeno de una fuente externa. La presencia de subproductos del proceso de generación de hidrógeno no impactó significativamente la capacidad de la conversión de glicerol a propilenglicol y otros productos.

138

138

Las modalidades y ejemplos descritos se deberán considerar en todos aspectos sólo como ilustrativos y no como restrictivos, y el alcance de la invención es, por lo tanto, indicado por las reivindicaciones anexas más bien que por la descripción anterior. Todos los cambios que se incluyen en el significado y límite de equivalencia de las reivindicaciones se deberán incluir dentro de su alcance.

139

139

REIVINDICACIONES

1. Un método para generar un compuesto oxigenado a partir de una solución acuosa de material de alimentación que comprende agua y al menos un hidrocarburo oxigenado soluble en agua que tiene dos o más átomos de carbono, comprendiendo el método las etapas de:

a) generar hidrógeno de conversión de fase acuosa (APR) al poner en contacto un hidrocarburo oxigenado en una primera porción de la solución acuosa de material de alimentación con un primer material catalítico que comprende al menos un metal del Grupo VIII en:

i. una temperatura de aproximadamente 80°C a 400°C;

ii. una velocidad espacial en peso por hora de al menos aproximadamente 1.0 gramos del hidrocarburo oxigenado por gramo del primer material catalítico por hora; y

iii. una presión en donde el agua y los hidrocarburos oxigenados son líquidos condensados; y

b) hacer reaccionar el hidrógeno APR con un hidrocarburo oxigenado en una segunda porción de la solución de material de alimentación para reducir el hidrocarburo oxigenado sobre

140

140

un segundo material catalítico, siendo el segundo material catalítico diferente al primer material catalítico y seleccionándose del grupo que consiste de: hierro, rutenio, cobre, renio, cobalto, níquel, aleaciones de éstos y mezclas de los mismos, en:

i. una temperatura de aproximadamente 100°C a 300°C; y

ii. una presión de aproximadamente 200 psig hasta aproximadamente 1200 psig, para producir un producto de reacción que comprende al menos un compuesto de hidrocarburo oxigenado reducido seleccionado del grupo que consiste de un poliol, una cetona, un aldehído, un ácido carboxílico y un alcohol.

2. El método de la reivindicación 1, en donde la segunda porción de la solución de material de alimentación comprende además hidrocarburos oxigenados formados al poner en contacto la solución de material de alimentación con el primer material catalítico.

3. El método de una de las reivindicaciones 1-2, en donde la segunda porción de la solución de material de alimentación se pone en contacto con el hidrógeno APR y el segundo material catalítico a una presión mayor de 365 psig.

141

141

4. El método de una de las reivindicaciones 1-3, en donde el primer material catalítico comprende al menos un metal de transición seleccionado del grupo que consiste de platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, renio, iridio, aleaciones de éstos y mezclas de los mismos.

5. El método de una de las reivindicaciones 1-4, en donde el segundo material catalítico se selecciona del grupo que consiste de hierro, níquel, rutenio y cobalto.

6. El método de una de las reivindicaciones 1-5, en donde el segundo material catalítico es hierro.

7. El método de una de las reivindicaciones 1-6, en donde el primer material catalítico y el segundo material catalítico se combinan en una mezcla catalítica.

8. El método de una de las reivindicaciones 1-7, en donde el primer material catalítico comprende al menos un metal de transición seleccionado del grupo que consiste de: platino, níquel, paladio, rutenio, rodio, renio, iridio, aleaciones de estos y mezclas de los mismos; y el segundo metal catalítico es hierro.

9. El método de una de las reivindicaciones 1-8, en donde la relación molar del primer material catalítico al segundo material catalítico es entre 5:1 a 1:5.

10. El método de una de las reivindicaciones 1-9, en donde la primera porción de la solución de material de alimentación y la segunda porción de la solución de material

142
142

de alimentación se ponen en contacto con el primer material catalítico y el segundo material catalítico en un recipiente de reactor a una temperatura de 200°C a 270°C.

11. El método de una de las reivindicaciones 1-10, en donde el primer material catalítico es platino y el segundo material catalítico es hierro.

12. El método de una de las reivindicaciones 1-11, en donde el primer material catalítico se adhiere a un soporte.

13. El método de la reivindicación 12, en donde el soporte es un carbón activado.

14. El método de una de las reivindicaciones 1-13, en donde el primer material catalítico y el segundo material catalítico se combinan en una mezcla catalítica y la mezcla catalítica se adhiere a un soporte de carbón activado y comprende 5% en peso del primer y segundo materiales catalíticos.

15. El método de una de las reivindicaciones 1-14, en donde la segunda porción de la solución de material de alimentación se pone en contacto con el segundo material catalítico a una velocidad espacial en peso por hora de 1.0 gramos a 5.0 gramos de hidrocarburo oxigenado por gramo del segundo material catalítico por hora.

16. El método de una de las reivindicaciones 1-15, en donde la segunda porción de la solución de material de

alimentación se pone en contacto con el segundo material catalítico a una temperatura de 120°C a 300°C y la primera porción de la solución de material de alimentación se pone en contacto con el primer material catalítico a una temperatura de 200°C a 270° C.

17. El método de una de las reivindicaciones 1-16, en donde la segunda porción de la solución de material de alimentación se hace reaccionar con hidrógeno APR y un hidrógeno externo, en donde la relación molar del hidrógeno APR al hidrógeno externo es de al menos 3:1.

18. El método de una de las reivindicaciones 1-17, en donde la solución de material de alimentación comprende al menos 20% en peso de glicerol.

19. El método de una de las reivindicaciones 1-18, en donde el primer material catalítico y el segundo material catalítico se combinan en una mezcla catalítica, y la solución de material de alimentación se pone en contacto con la mezcla catalítica a una presión de 72 psig a 1300 psig y una velocidad espacial en peso por hora de 1.0 a 5.0 gramos de glicerol por gramo de la mezcla catalítica por hora y en donde el producto de reacción incluye propilenglicol.

20. El método de una de las reivindicaciones 1-19, en donde el producto de reacción tiene una producción de carbono de propilenglicol del 40% o mayor.

21. El método de una de las reivindicaciones 1-20,

144

144

en donde el producto de reacción comprende dióxido de carbono, propilenglicol y al menos uno de los siguientes productos: un segundo diol, un ácido carboxílico, un aldehído, una cetona y un alcohol.

22. Un método para generar propilenglicol que comprende la etapa de poner en contacto un catalizador heterogéneo que comprende platino y hierro con una solución acuosa de material de alimentación que comprende agua y glicerol, a:

a) una temperatura de 100°C a 300°C;

b) una velocidad espacial en peso por hora de al menos 1.0 gramo de glicerol por gramo del catalizador heterogéneo por hora; y

c) una presión en donde el agua y el glicerol permanecen líquidos condensados

para producir un producto de reacción que comprende propilenglicol.

23. El método de la reivindicación 22, en donde

a) el catalizador heterogéneo consiste esencialmente de 5% en peso de hierro y platino en una relación molar de 1:1 sobre un soporte de carbón activado;

b) el material de alimentación comprende al menos 20% en peso de glicerol;

c) el material de alimentación se pone en

contacto con el catalizador heterogéneo a una velocidad espacial en peso por hora de 1.0 a 5.0 gramos de glicerol por gramo del catalizador heterogéneo por hora y una presión de 250 - 400 psig.

d) la solución acuosa de material de alimentación se pone en contacto con el catalizador heterogéneo en la presencia de hidrógeno generado *in-situ*; o

e) el producto de reacción tiene una producción de carbono de propilenglicol del 40% o más.

24. El método de la reivindicación 22, en donde

a) el catalizador heterogéneo consiste esencialmente de 5% en peso de hierro y platino en una relación molar de 1:1 sobre un soporte de carbón activado;

b) el material de alimentación comprende al menos 20% en peso de glicerol;

c) el material de alimentación se pone en contacto con el catalizador heterogéneo a una velocidad espacial en peso por hora de 1.0 a 5.0 gramos de glicerol por gramo del catalizador heterogéneo por hora y una presión de 250 - 400 psig;

d) la solución acuosa de material de alimentación

146
146

se pone en contacto con el catalizador heterogéneo en la presencia de hidrógeno generado *in-situ*; y

e) el producto de reacción tiene una producción de carbono de propilenglicol del 40% o mayor.

25. El método de una de las reivindicaciones 22-24, en donde la solución acuosa de material de alimentación se pone en contacto con el catalizador heterogéneo sin suministrar hidrógeno desde el exterior al material de alimentación acuoso.

26. Una composición de material que comprende agua, glicerol, ácido carboxílico, dióxido de carbono, propilenglicol y una composición catalizadora que comprende platino y hierro.

27. Un sistema reactor para producir compuestos oxigenados a partir de una solución acuosa de material de alimentación que contiene un poliol soluble en agua, comprendiendo el sistema reactor:

a) un primer lecho de reacción que incluye un primer catalizador que tiene al menos un metal del Grupo VIII y configurado para poner en contacto una primera porción de la solución de material de alimentación en una fase condensada, y

b) un segundo lecho de reacción que comprende un

material catalítico seleccionado del grupo que consiste de hierro, rutenio, cobre, renio, cobalto, níquel, aleaciones de éstos y mezclas de los mismos, y configurado para recibir una segunda porción de la solución de material de alimentación,

c) el sistema reactor caracterizado en que

1. el segundo lecho de reacción se encuentra colocado y configurado para recibir hidrógeno generado en el primer lecho de reacción y

2. el sistema reactor proporciona un producto de reacción que contiene al menos un compuesto oxigenado seleccionado del grupo que consiste de un poliol, una cetona, un aldehído, un ácido carboxílico y un alcohol en la ausencia de introducir hidrógeno a la corriente de reacción.

28. El sistema reactor de la reivindicación 27, en donde el primer material catalítico comprende platino.

29. El sistema reactor de una de las reivindicaciones 27-28, en donde el segundo material catalítico comprende hierro.

30. El sistema reactor de una de las reivindicaciones 27-29, en donde el primer lecho de reacción

148

148

y el segundo lecho de reacción se encuentran contenidos en un único recipiente de reacción y el recipiente de reacción tiene una configuración seleccionada del grupo que consiste de:

a) el primer lecho de reacción apilado sobre el segundo lecho de reacción;

b) el segundo lecho de reacción apilado sobre el primer lecho de reacción; y

c) el primer lecho de reacción y el segundo lecho de reacción se combinan para formar un lecho de reacción bifuncional.

149
149

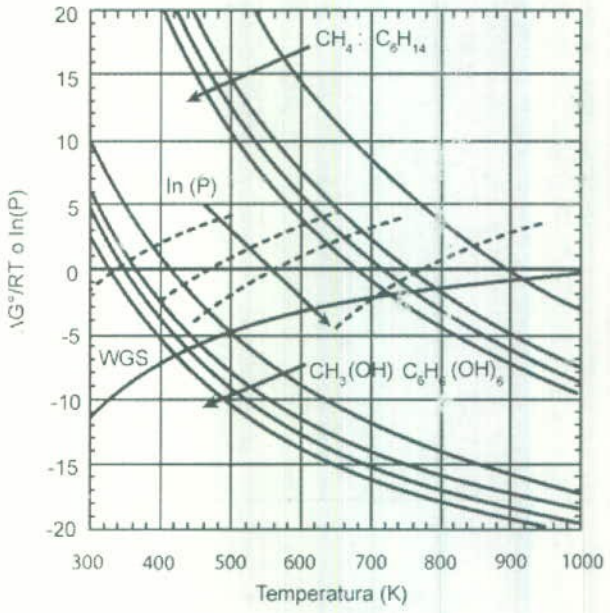
RESUMEN

Se describen métodos para generar propilenglicol, etilenglicol y otros polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes a partir de biomasa utilizando hidrógeno producido de la biomasa. Los métodos implican hacer reaccionar una porción de una corriente acuosa de una solución de material de alimentación de biomasa sobre un catalizador bajo condiciones de conversión de fase acuosa para producir hidrógeno y después hacer reaccionar el hidrógeno y la solución acuosa de material de alimentación sobre un catalizador para producir propilenglicol, etilenglicol y los otros polioles, dioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes. Los métodos descritos pueden correrse a temperaturas y presiones menores y permiten la producción de hidrocarburos oxigenados sin la necesidad de hidrógeno proveniente de una fuente externa.

150

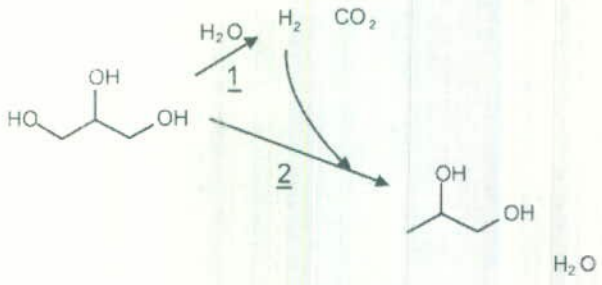
150

FIG. 1


20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
300
400
500
600
700
800
900
1000
Temperatura (K)
\G°/RT o ln(P)
ln (P)
WGS
CH4 : C6H14
CH3(OH) C6H5 (OH)5

151
157

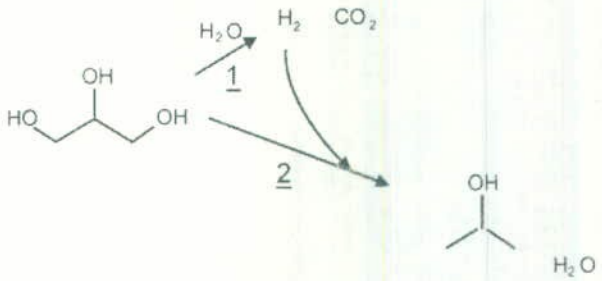
FIG. 2



152

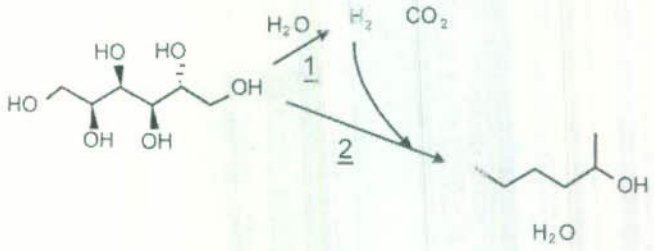
~~152~~

FIG. 3



153

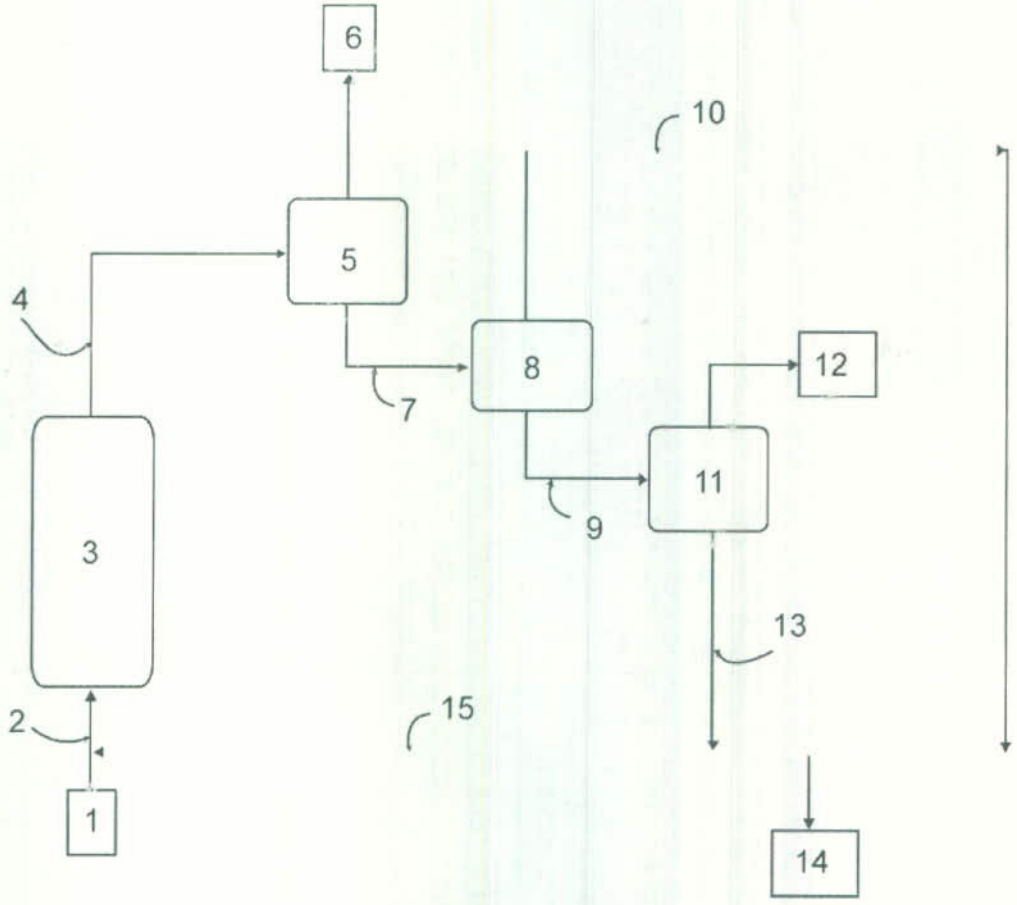
FIG. 4



154

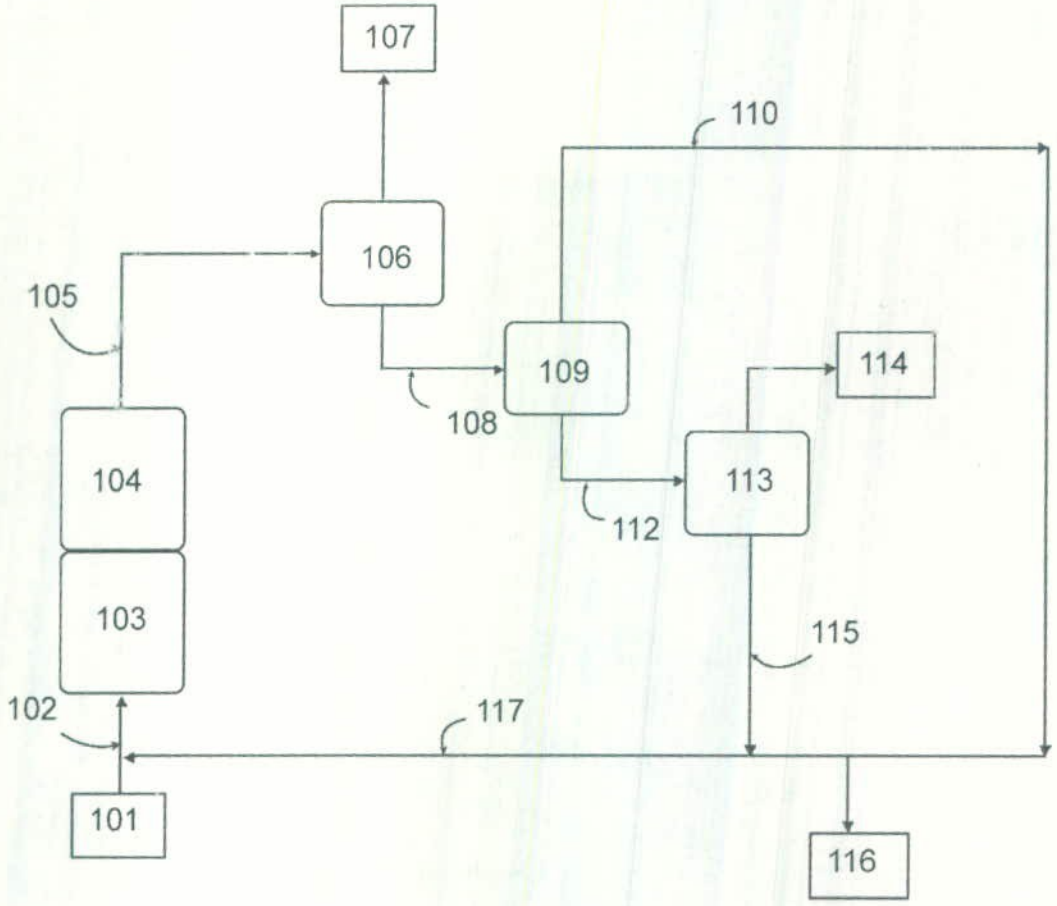
~~154~~

FIG. 5



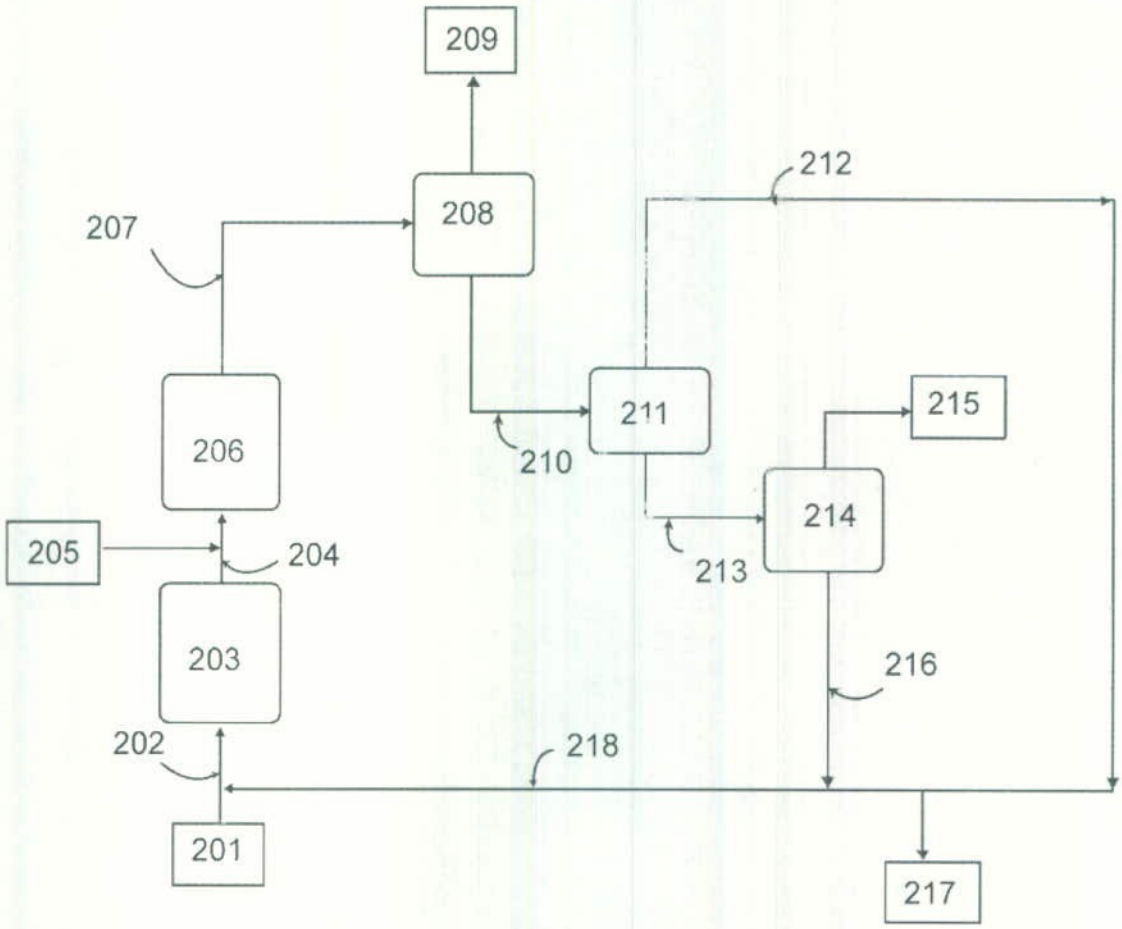
155

FIG. 6



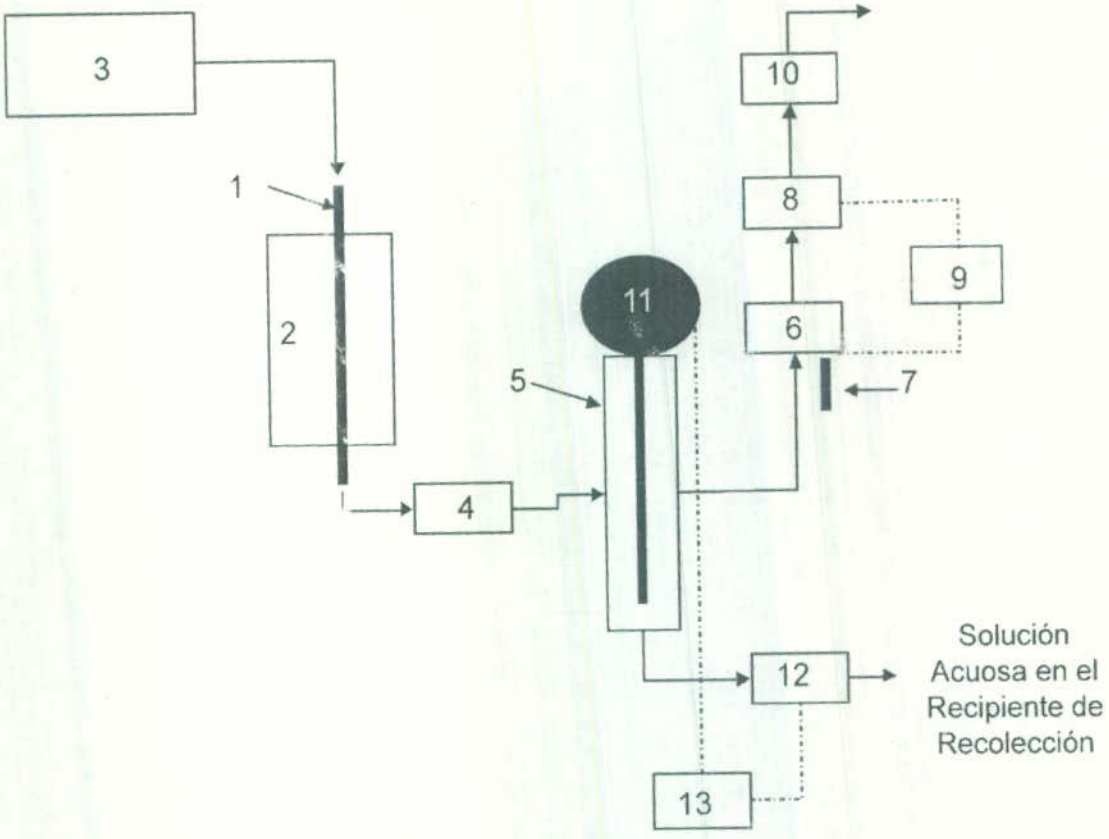
156

FIG. 7


209
208
212
207
206
211
215
210
214
205
204
213
203
216
202
218
201
217

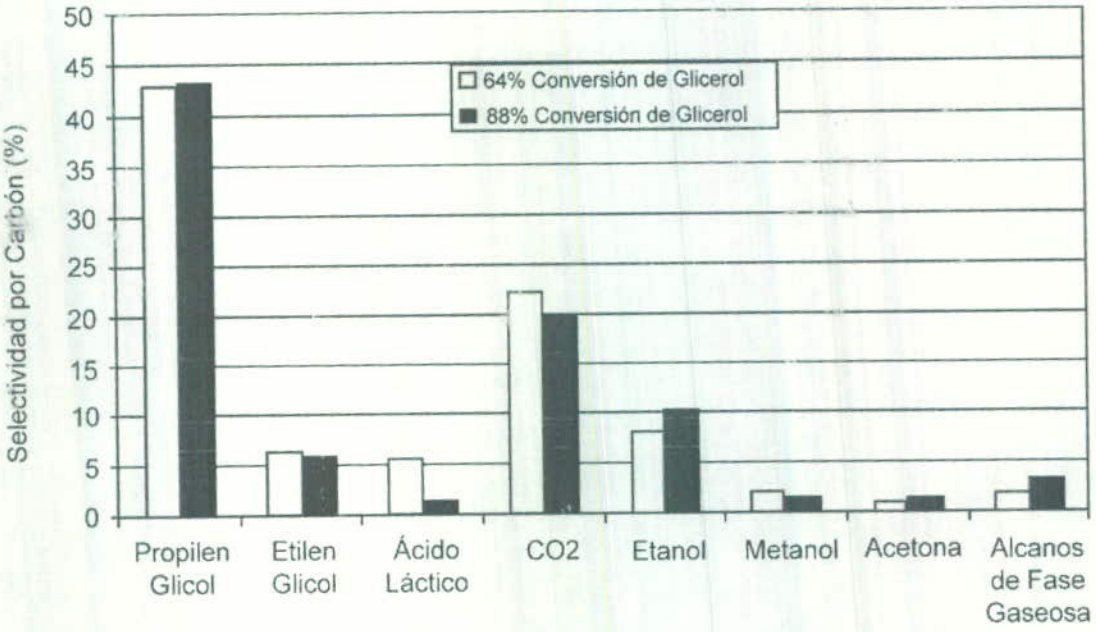
157

FIG. 8


3
1
2
4
5
11
10
8
9
6
7
12
13
Solución Acuosa en el Recipiente de Recolección

158

FIG. 9


50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
Selectividad por Carbón (%)
64% Conversión de Glicerol
88% Conversión de Glicerol
Propilen Glicol
Etilen Glicol
Ácido Láctico
CO2
Etanol
Metanol
Acetona
Alcanos de Fase Gaseosa

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44*bis*)

Applicant's or agent's file reference 12962/015	**FOR FURTHER ACTION**	See item 4 below
International application No. PCT/US2007/011062	International filing date *(day/month/year)* 07 May 2007 (07.05.2007)	Priority date *(day/month/year)* 08 May 2006 (08.05.2006)
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237		
Applicant VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.		

1. This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 *bis*.1(a).

2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

   In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.

3. This report contains indications relating to the following items:

☒	Box No. I	Basis of the report
☐	Box No. II	Priority
☐	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
☐	Box No. IV	Lack of unity of invention
☒	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
☐	Box No. VI	Certain documents cited
☐	Box No. VII	Certain defects in the international application
☐	Box No. VIII	Certain observations on the international application

4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44*bis*.3(c) and 93*bis*.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44*bis* .2).

	Date of issuance of this report 11 November 2008 (11.11.2008)
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Authorized officer Simin Baharlou e-mail: pt09.pct@wipo.int

Form PCT/IB/373 (January 2004)

PATENT COOPERATION TREATY

160

160

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43*bis*.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/US2007/011062	07.05.2007	08.05.2006

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C07C29/60 C01B3/20 C07C31/20

Applicant
VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notifed the International Bureau under Rule 66.1*bis*(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:	Date of completion of this opinion	Authorized Officer
European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	see form PCT/ISA/210	Delanghe, Patrick Telephone No. +31 70 340-4119

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2007/011062

161

161

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:

   ☒ the international application in the language in which it was filed

   ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).

2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:

   a. type of material:

      ☐ a sequence listing

      ☐ table(s) related to the sequence listing

   b. format of material:

      ☐ on paper

      ☐ in electronic form

   c. time of filing/furnishing:

      ☐ contained in the international application as filed.

      ☐ filed together with the international application in electronic form.

      ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.

4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

5. Additional comments:

162

162

Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes:	Claims	1-30
	No:	Claims	
Inventive step (IS)	Yes:	Claims	22-26
	No:	Claims	1-21, 27-30
Industrial applicability (IA)	Yes:	Claims	1-30
	No:	Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. **Documents**

Reference is made to the following documents:

D1: US 2003/099593 A1 (2003-05-29)

D2: US 2005/244312 A1 (2005-11-03)

2. **Subject-matter**

The application deals with a process for the preparation of propylene glycol, ethylene glycol and other polyols starting from an aqueous stream containing biomass (e.g. glycerol), whereby the hydrogen gas used to reduce the biomass compounds is either generated in situ or is a result from the biomass.

3. **Novelty**

The document D1 discloses (see abstract) a method for producing hydrogen gas from oxygenated hydrocarbon reactants, like glycerol, glucose or sorbitol. No reduction of this glycerol, glucose or sorbitol using this hydrogen gas produced is disclosed in D1.

The document D2 is regarded as being the closest prior art to the subject-matter of claims 1,22 and 27 and shows (see abstract and figures 3 and 4) a process for the preparation of propylene gylcol via reduction of an aqueous glycerol solution. The hydrogen used is supplied from an external source.

The subject-matter of claims 1,22 and 27 is therefore new (Article 33(2) PCT).

4. **Inventive step**

The subject-matter of claim 22 differs from this known D2 in that the hydrogen needed is not supplied via the reforming of the biomass (e.g. glycerol)

The problem to be solved by the present invention may be regarded as the provision

of an alternative process for the production of propylene glycol from biomass, without the need for externally supplied hydrogen gas.

The solution is to prepare the hydrogen gas from the biomass feedstock and use it later in the reduction of this biomass feedstock.

The solution to this problem proposed in claim 22 of the present application is considered as involving an inventive step (Article 33(3) PCT) for the following reasons: Starting from D2, the person skilled in the art does not find any suggestion in this D2 that the hydrogen gas can be produced via reforming of the biomass feedstock itself. The skilled person would also not combine the teachings of D1 and D2 as there is no suggestion made in D2 that the oxygenated hydrocarbon reactants, such as glycerol can be used to prepare propylene glycol. It is surprising to the person skilled in the art that the presence of byproducts from the hydrogen generation (reforming) do not have a detrimental effect on the reduction of the oxygenated hydrocarbon (e.g. glycerol) to propylene glycol.

Claims 23 to 26 are dependent on claim 22 and as such also meet the requirements of the PCT with respect to novelty and inventive step.

However, it is pointed out that if the inventive step is based on a given technical effect, the latter should, in principle, be achievable over the whole area claimed. In the present case technical effects that could form a basis for the recognition of an inventive step have only been demonstrated for the production of propylene glycol from glycerol using a platinum/iron catalyst system. It is unlikely that the use of any oxygenated hydrocarbon having two or more carbon atoms using a Group VIII metal for the reforming and a catalytic material selected from the group consisting of iron, ruthenium, copper, rhenium, cobalt, nickel, and alloys thereof, would show the same effect. Therefore no inventive step can be acknowledged for the subject-matter of claims 1-22.

Also no inventive step can be acknowledged for the claims 27-30. A person skilled in the art, wishing to perform this reaction (sequence) of claims 1 or 22, knows how to

165

put together a reactor step up / plant, without needing his inventive skills.

166

166

CERTIFIED

The State of Wisconsin

Office of the
Secretary of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document has been signed April Trickel
3. acting in the capacity of Notary Public, State of Wisconsin
4. bears the seal/stamp of Notary Public, State of Wisconsin

CERTIFIED for Colombia

5. at Madison, Wisconsin
6. October 16, 2008
7. by the Secretary of State of Wisconsin
8. No. 172003
9. Seal/stamp:
10. Signature

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
20 NOV. 2008
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

Douglas LaFollette

DOUGLAS LA FOLLETTE
Secretary of State

This Apostille only confirms the authority of the person named in Number 2. It does not mean that the contents of the attached document are correct, or that the Secretary of State approves of the contents.

167

~~167~~

NOTARIAL CERTIFICATE

STATE OF WISCONSIN)
) SS
DANE COUNTY)

I hereby certify that the attached is a true and correct copy of an original Assignment document, executed by Inventor Randy D. Cortright, on October 10, 2008, transferring entire right, title and interest to Virent Energy Systems, Inc. to a certain invention described in an application for Letters Patent of the United States entitled, "METHODS AND SYSTEMS FOR GENERATING POLYOLS."

Dated this 15th day of October, 2008

April Trickel

April Trickel
Notary Public, State of Wisconsin
My Commission Expires 11-02-2011

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
CERTIFICO QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE ME TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
20 NOV. 2008
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

168

168

ERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DE COLOMBIA
VISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
ESIÓN DE INVENCIÓN

DOCUMENTO DE TRASPASO	ASSIGNMENT DOCUMENT
Yo, (nosotros), abajo firmado (s)	I (we), the undersigned: Randy D. CORTRIGHT
Domiciliado (s) en	Domiciled at: 202 N. Allen Street, Madison, WI 53726, USA
Aquí llamado(s) CEDENTE, son los inventores (s) de la invención denominada	Hereinafter the inventor(s) of the following invention:
METHODS AND SYSTEMS FOR GENERATING POLYOLS	
declara(n) por el presente instrumento que cede(n) dicha invención a:	Declares by this document that assigns the mentioned invention to: VIRENT ENERGY SYSTEMS, INC.
	Domiciled at: 3571 Anderson Street, Madison, WI 53704, USA
(aquí llamada la CESIONARIA). Por el presente acto, la CESIONARIA acepta dicho traspaso.	Which in this document will be called the ASSIGNEE. The ASSIGNEE accepts the said assignment.
Dado y firmado hoy _____	Given and signed this (date) 10/10/08
en _____	In (location) Madison, WI, USA

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
20 NOV. 2008
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

Cedente / Assignor

Cesionario / Assignee

169

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADO DE WISCONSIN

CONDADO DE DANE

Por el presente certifico que se adjunta una copia veraz y exacta de un documento original de Cesión de Derechos de Invención, suscrito por el Inventor Randy D. Cortright el 10 de octubre de 2008, en el que transfiere a Virent Energy Systems, Inc. la totalidad de sus derechos, titularidad e interés en relación con cierta invención descrita en una solicitud para Patente de Invención de los Estados Unidos titulada "MÉTODOS Y SISTEMAS PARA GENERAR POLIOLES".

Fecha: 15 de octubre de 2008

(firmado)
April Trickel

Notaria Pública, Estado de Wisconsin
Mi Comisión Termina el 02/11/2011

DIEGO ECHEVERRI GARRIDO
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL
RESOLUCIÓN 1724 JUL. 7 DE 1989
MINISTERIO DE JUSTICIA
REPÚBLICA DE COLOMBIA

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA.
BOGOTA D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA
20 NOV. 2008
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

170
176

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADO DE WISCONSIN

CONDADO DE DANE

Por el presente certifico que se adjunta una copia veraz y exacta de un documento original de Cesión de Derechos de Invención, suscrito por el Inventor Randy D. Cortright el 10 de octubre de 2008, en el que transfiere a Virent Energy Systems, Inc. la totalidad de sus derechos, titularidad e interés en relación con cierta invención descrita en una solicitud para Patente de Invención de los Estados Unidos titulada "MÉTODOS Y SISTEMAS PARA GENERAR POLIOLES".

Fecha: 15 de octubre de 2008

(firmado)
April Trickel

Notaria Pública, Estado de Wisconsin
Mi Comisión Termina el 02/11/2011

DIEGO ECHEVERRI GARRIDO
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL
RESOLUCIÓN 1724 JUL. 7 DE 1989
MINISTERIO DE JUSTICIA
REPÚBLICA DE COLOMBIA

COMO NOTARIA SEXTA DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ, D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPÚBLICA DE COLOMBIA
20 NOV. 2008
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

171

El Estado de Wisconsin

Oficina del Secretario de Estado

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

2. Este documento público ha sido firmado por April Trickel

3. en calidad de Notaria Pública, Estado de Wisconsin

4. lleva el sello/timbre de Notaria Pública, Estado de Wisconsin

CERTIFICADO para Colombia

5. en Madison, Wisconsin 6. 16 de octubre de 2008

7. por el Secretario de Estado de Wisconsin

8. No. 172003

9. Sello/timbre: EL GRAN SELLO DEL ESTADO DE WISCONSIN – (Emblema)

10. Firma
(Firmado)
DOUGLAS LA FOLLETTE
Secretario de Estado

Esta Apostilla solamente confirma la autoridad de la persona mencionada en el ítem Número 2. No significa que el contenido del documento adjunto sea correcto o que el Secretario de Estado apruebe dicho contenido.

(Esta Apostilla comparte con el documento al que certifica, un sello que dice así):

GRAN SELLO DEL ESTADO DE WISCONSIN – CERTIFICADO – (Emblema)

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
2008 NOV 20 A 8:06
JEFE DE LEGALIZACIONES BOGOTA D.C.

RECIBO LEGALIZACION

8443341

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C., HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C., REPÚBLICA DE COLOMBIA
20 NOV. 2008
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

DIEGO ECHEVERRI GARRIDO
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL
RESOLUCIÓN 1724 JUL. 7 DE 1989
MINISTERIO DE JUSTICIA
REPÚBLICA DE COLOMBIA

Las páginas de esta traducción llevan la firma y sello de Diego Echeverri Garrido, C.C. 19.293.785 de Bogotá, Traductor Oficial, Resolución 1724 del 7 de julio de 1989, Ministerio de Justicia de Colombia. Traducción realizada el 6 de noviembre de 2008.

172

1078 VIRENT.



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 92,524
FECHA : NOVIEMBRE 26 DE 2008

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
GOMEZ PINZON ASEMARCAS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	80214901	26/11/2008	6,272,000.00
GOMEZ PINZON ASEMARCAS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	80214912	26/11/2008	120,000.00

***** C O N C E P T O *****

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

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

173

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
JARAMILLO CAMPUZANO MAURICIO

REFERENCIA	Radicación No.	8 129829
	Solicitud internacional	PCT/US2007/011062
	Fecha inicio fase nacional	08/12/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	0609

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

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

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 Unica No.10 de 2001.

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

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

174

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 08-129829- -00000-0000
Fecha: 2008-12-05 16:25:15 Dep: 2020 NUCREACIONI
Tra: 11 PATENTE(VI) Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 172

...mercio
...DENCIA

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 [ ]

Sandra Rodríguez
Firma Responsable

Fecha Dic - 05 - 08

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co

175

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCION No. № 38031
Por la cual se declara abandonada una solicitud

Rad. PCT/08-129829

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO
en ejercicio de sus facultades legales, en especial de las conferidas en el numeral 38 del artículo 3° del Decreto 1687 de 2010, y

CONSIDERANDO:

PRIMERO: Que mediante escrito radicado en esta Superintendencia el día 05 de diciembre del 2008 con el N° 08-129829-00000-0000, el doctor Mauricio Jaramillo Campuzano, actuando en calidad de apoderado de Virent Energy Systems, Inc, presentó la solicitud de patente de invención titulada "MÉTODOS Y SISTEMAS PARA LA GENERACIÓN DE POLIOLES", correspondiente a la solicitud internacional PCT/US 2007/011062 de fecha 07 de mayo del 2007, para que se iniciara la fase nacional en virtud del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT).

SEGUNDO: Que como resultado del examen de forma realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, en el artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), la regla 51 bis del Reglamento del PCT y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, la Dirección de Nuevas Creaciones de esta Superintendencia, mediante oficio N° 0699, notificado por fijación en lista el día 23 de enero del 2009, y en virtud de lo dispuesto en el artículo 39 de la Decisión 486, requirió al solicitante para que dentro del término de dos meses complementara su solicitud en cuanto al cumplimiento de los requisitos establecidos en los artículos 26 y 27 de la misma norma.

TERCERO: Que el artículo 39 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, establece que: *"(...) Si a la expiración del término señalado, el solicitante no completa los requisitos indicados, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación. Sin perjuicio de ello, la oficina nacional competente guardará la confidencialidad de la solicitud".*

CUARTO: Que aunque el requerimiento a que alude el segundo considerando de esta resolución fue atendido por quien se anuncia como apoderado del solicitante el día 24 de marzo del 2009 radicado con el N° 08-129829-00002-0000, la respuesta es incompleta, teniendo en cuenta que no acreditó la existencia legal de la sociedad Virent Energy Systems, Inc, ni la calidad de representante legal de quien suscribe el poder, por lo que este Despacho considera abandonada la solicitud en los términos del mencionado artículo 39 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina y, en consecuencia,

Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 Pisos 2, 5, 7 y 10.
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 27-55, Int. 2.
Conmutadores: 5870000 y 5880234
Fax: 5870284. Línea 0180000-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co
Bogotá D.C. - Colombia

38031

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCION No. 38031

Por la cual se declara abandonada una solicitud

Rad. PCT/08-129829

RESUELVE:

ARTICULO PRIMERO: Declarar abandonada la solicitud de patente de invención titulada "MÉTODOS Y SISTEMAS PARA LA GENERACIÓN DE POLIOLES" de acuerdo con las razones expuestas en la parte considerativa de la presente resolución.

ARTICULO SEGUNDO: Notificar personalmente el contenido de la presente resolución al doctor Mauricio Jaramillo Campuzano, entregándole copia de la misma y advirtiéndole que contra ella procede el recurso de reposición, ante el Superintendente de Industria y Comercio, el cual podrá ser interpuesto en el momento de la notificación o dentro de los cinco 5 días hábiles siguientes a ella.

NOTIFÍQUESE Y CUMPLASE
Dada en Bogotá, D.C., a los 27 JUL. 2010

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO,

GUSTAVO VALBUENA QUIÑONES

Doctor
MAURICIO JARAMILLO CAMPUZANO
Calle 67 N° 7 – 35, Of. 1204.
Bogotá D.C.

202021

Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 Pisos 2, 5, 7 y 10.
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 27-55, Int. 2.
Conmutadores: 5870000 y 5880234
Fax: 5870284. Línea 0180000-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co
Bogotá D.C. - Colombia

177

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DETALLE DE NOTIFICACION DE PROVIDENCIA

COMO CONTINUAR LA CONSULTA

RESOLUCION 38031 de fecha 27/07/2010

Establece Notificar a: JARAMILLO CAMPUZANO MAURICIO
Con notificación directamente a: JARAMILLO CAMPUZANO MAURICIO
Vinculación del Notificado al Asunto : APODERADO
Presentó Recurso : SI en Fecha 19/08/2010
Notificación : INTERNET • NOTIFICAR
Fecha de Notificación : 11/08/2010 (dd/mm/aaaa)
Forma de Comunicar la Notificación : LOCAL
Fecha V/miento Notificación Personal: 04/08/2010 (dd/mm/aaaa)
Fecha de Ejecutoria Individual : 19/08/2010 (dd/mm/aaaa)
Despacho Comisorio:
Renuncia a Término:
Estado General de la providencia • RESOLUCION 38031 de fecha 27/07/2010 • (en fecha:2012-10-24 16:11:08.000)
Povidencia Recurrida **SI**
Fecha de Notificación 11/08/2010 (dd/mm/aaaa) **con base a datos del sistema**
Fecha de Ejecutoria
Correspondencia Remitida a la(s) siguiente(s) direccion(es)
CLLE 67 NO. 7-35 OFICINA 1204. de la ciudad de BOGOTA D.C. , Procesada en fecha 27/07/2010
Estado de Correspondencia: ENVIADO , de fecha 2010-07-28 08:00:00

Salir