

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 580**

51 Int. Cl.:

B01J 25/02 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/835 (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01)
C07C 29/132 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2018 PCT/CN2018/092311**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2018 WO18233677**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2018 E 18819697 (6)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024 EP 3643403**

54 Título: **Catalizador de aleación resistente a ácidos**

30 Prioridad:

22.06.2017 CN 201710481326

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2024

73 Titular/es:

CHANGCHUN MEIHE SCIENCE AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD. (50.0%)
West Zhongyan Road, Economic Development Zone, Luyuan District Changchun, Jilin 130113, CN y
THE COCA-COLA COMPANY (50.0%)

72 Inventor/es:

LIU, JING;
QI, HONGBIN y
REN, HAIYU

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 986 580 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador de aleación resistente a ácidos

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo técnico de catalizadores de aleación. En particular, se refiere a un catalizador de aleación resistente a ácidos.

Antecedentes de la técnica

Debido a su gran capacidad de adsorción de hidrógeno, alta actividad catalítica y estabilidad térmica, los catalizadores de aleación de níquel Raney se utilizan ampliamente en muchos procesos industriales y reacciones de síntesis, como reacciones de hidrogenación de los compuestos insaturados olefinas, alquinos, nitrilos, diolefinas, hidrocarburos aromáticos, sustancias que contienen carbonilo e incluso macromoléculas con enlaces insaturados, así como reacciones de hidrogenación de azúcares solubles, como la hidrogenación de azúcares solubles para producir sorbitol y xilitol. Algunas reacciones producen ácido en el curso de la reacción: en condiciones ácidas, el níquel libera hidrógeno para producir iones de níquel Ni, con el resultado de que el catalizador se disuelve lentamente, perdiendo su actividad de hidrogenación. En general, es necesario añadir una base al sistema de reacción para neutralizar el ácido a fin de mantener la estabilidad del catalizador de níquel. La adición de la base no solo aumentará el coste del material de partida base, sino que también aumentará el coste de separación y purificación de producto, e incluso puede alterar la selectividad del catalizador para el producto objetivo. Por ejemplo, en una reacción directa en la que el azúcar se hidrocraquea directamente para preparar etilenglicol, debido a que el azúcar se somete a reacciones laterales de hidrólisis muy fácilmente en condiciones de fase acuosa a alta temperatura produciendo sustancias de molécula pequeña como ácido acético, ácido láctico y ácido fórmico, con el consiguiente aumento de la acidez del sistema (Sevilla M, Fuertes A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. Chemistry - A European Journal. 2009, 15(16): 4195-4203.), en la bibliografía se informa de que la estabilidad de un catalizador que contiene níquel se puede mantener mediante ajuste del pH del sistema de reacción a 7 o más (CN103667365A). Sin embargo, en condiciones de pH elevado, el rendimiento de propilenglicol aumenta considerablemente, mientras que el rendimiento de etilenglicol desciende considerablemente (US5107018, CN101781167A, CN101781171A, CN101781166A); al mismo tiempo, hay un aumento de ácidos producidos en reacciones laterales de hidrólisis, como ácido fórmico, ácido acético y ácido láctico, y el rendimiento de dioles totales también desciende correspondientemente (CN101544537A).

En condiciones ácidas en las que el $\text{pH} < 5$, los azúcares reductores están en un estado relativamente estable y esencialmente no se someten a reacciones laterales de hidrólisis (Li Yan, SHEN Canqiu et al., Study of the mechanism of decomposition of sucrose in non-pure sugar solution, China Beet and Sugar, 1996(2): 11 - 16); por lo tanto, el rendimiento de polioles se puede aumentar haciendo funcionar un sistema de catálisis de hidrogenación de azúcares en condiciones ácidas. Sin embargo, en condiciones de pH bajo, solo metales preciosos como Ru y Pt son estables y pueden servir como componentes catalíticamente activos. El uso de metales preciosos aumentará considerablemente el coste de producción de dioles. Para reducir la cantidad de metal precioso utilizado y aumentar la actividad, generalmente se elige un soporte con una alta superficie específica para fijar y dispersar el mismo. Sin embargo, los soportes utilizados comúnmente, por ejemplo óxidos inorgánicos, sílice y magnesio, son inestables en condiciones ácidas, se someten fácilmente a reacciones de neutralización y se disuelven en el sistema de reacción, lo que conduce a una reducción en el rendimiento de polioles (CN103159587A). El carbón activado como material resistente a ácidos, también se utiliza a menudo como soporte de catalizador para aumentar la superficie específica del catalizador (CN103420796A, CN102643165A, CN102731258A, CN10161325A). Sin embargo, el carbón activado también es inestable en condiciones de hidrógeno a alta temperatura, sometiéndose fácilmente a reacción de hidrogenación para ser metanado (US2002/0169344).

Además, los materiales de aleación de níquel también incluyen Hastelloy, cuya composición principal es Ni 50 - 64%, Mo 15 - 30% y Cr 14 - 21%. Este tiene una resistencia extraordinaria a varios entornos de la industria química, en particular es resistente a la corrosión por diversos ácidos orgánicos, y los altos contenidos en molibdeno y cromo aumentan la resistencia a la corrosión de los mismos. Como material estructural de metal resistente a la corrosión, se ocupa más de garantizar las propiedades mecánicas. Los documentos AU 2015320134 A1 y WO 2016/045584 A1 divulgan catalizadores de aleación resistentes a ácidos con la composición Ni₁₀Sm₅Sn₃A₁₉W₇₀Mo₅, Ni₇₀Ce₁Sn₅₀A₁₇W₅Mo₁B₅, Ni₉₀Ce₃Sn₆₀A₁₉W₂₀Mo₅B₁ y Ni₉₀Ce₃Sn₆₀A₁₉W₂₀Mo₂₀P_{0,01}.

Por lo tanto, existe una necesidad de desarrollar un catalizador de aleación de níquel resistente a ácidos, económico y estable que no requiera un soporte, se pueda aplicar de manera estable en la producción industrial continua y pueda reducir el coste de producción.

Contenido de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador de aleación resistente a ácidos. Este se puede aplicar en la producción continua industrial y puede reducir el coste de producción.

La presente invención emplea la siguiente solución técnica:

- 5 un catalizador de aleación resistente a ácidos, que comprende níquel, uno o más elementos de tierras raras, estaño, aluminio y molibdeno; en partes en peso, los componentes son preferentemente 10 - 90 partes de níquel, 1 - 5 partes de elemento de tierras raras, 1 - 60 partes de estaño, 5 - 9 partes de aluminio y 0,1 - 20 partes de molibdeno.

El catalizador de aleación resistente a ácidos de la presente invención es económico y estable y no requiere un soporte.

- 10 En este texto, el elemento de tierras raras es una designación general para 17 elementos químicos con números atómicos 21, 39 y 57 - 71 en el grupo IIIB del sistema periódico, que comprende lantano (La), cerio (Ce) y samario (Sm), etc.

- 15 Además, el catalizador de aleación resistente a ácidos comprende níquel, uno o más elementos de tierras raras, estaño, aluminio, molibdeno y boro o fósforo; en partes en peso, los componentes son preferentemente 10 - 90 partes de níquel, 1 - 5 partes de elemento de tierras raras, 1 - 60 partes de estaño, 5 - 9 partes de aluminio, 0,1 - 20 partes de molibdeno y 0,01 - 5 partes de boro o fósforo.

- 20 Una ventaja de utilizar el elemento metálico molibdeno en este catalizador de aleación (en comparación con el caso en el que se incluyen níquel, uno o más elementos de tierras raras, estaño y aluminio) es que facilita la adsorción de materiales de partida de reacción en el catalizador. Los materiales de partida de reacción se absorben en primer lugar en el molibdeno y después se transfieren a la actividad catalítica de níquel para someterse a una reacción catalítica. Al mismo tiempo, la adición de molibdeno puede mantener el componente de aluminio en la reacción y evitar la pérdida del mismo, garantizando de este modo la resistencia física y la vida útil del catalizador.

- 25 Una ventaja de evitar el uso del elemento metálico tungsteno en este catalizador de aleación (en comparación con el caso en el que están incluidos níquel, uno o más elementos de tierras raras, estaño, aluminio y tungsteno) es que el uso de metal se reduce en un metal, lo que reduce el coste de producción del catalizador; en comparación con una aleación de catalizador que contiene tungsteno, se puede obtener el mismo efecto de catálisis.

- 30 Para el catalizador de aleación resistente a ácidos de la presente invención, se pueden utilizar la reducción química o la deposición electrolítica para preparar directamente un polvo metálico activo que tiene una alta superficie específica o en primer lugar se utiliza la fundición para formar una aleación metálica, a continuación se utilizan la pulverización mecánica, la atomización, etc. para formar un polvo metálico, y finalmente se utiliza un método convencional de activación de catalizador de níquel Raney para formar un polvo metálico activo. Por ejemplo, níquel, un elemento de tierras raras, estaño, aluminio, molibdeno y boro o fósforo se añaden a un horno de fundición en las siguientes partes en peso: 10 - 90 partes, 1 - 5 partes, 1 - 60 partes, 5 - 9 partes, 0,1 - 20 partes y 0,01 - 5 partes respectivamente; la temperatura se aumenta a 1500 - 2000°C, después se disminuye; tras agitación mecánica minuciosa para lograr uniformidad, sale del horno y se obtiene una aleación metálica. Se utiliza un molino de martillos para pulverizar la aleación metálica hasta convertirla en polvo metálico, y el polvo metálico se sumerge en una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 20 % en peso - 25 % en peso durante 1 - 2 horas a 70 - 95°C, para formar un polvo metálico activo con una elevada superficie específica.

El catalizador de aleación resistente a ácidos de la presente invención se utiliza en un proceso en el que se prepara un diol mediante hidrocrackeo catalítico de un paso de un azúcar soluble.

- 40 El método utiliza el azúcar e hidrógeno como materiales de partida que entran en contacto con un catalizador en agua para preparar el diol, siendo el catalizador utilizado un catalizador compuesto constituido por un catalizador principal y un cocatalizador, en donde

el catalizador principal es el catalizador de aleación resistente a ácidos de la presente invención;

el cocatalizador es una sal soluble de ácido tungstico y/o un compuesto de tungsteno insoluble.

- 45 Preferentemente, el diol es etilenglicol.

El catalizador de aleación resistente a ácidos de la presente invención se utiliza como el catalizador principal y se utiliza en cooperación con el cocatalizador de la sal soluble de ácido tungstico y/o el compuesto insoluble de tungsteno

5 para catalizar el azúcar como el catalizador compuesto para obtener el diol; el rendimiento de diol, en particular etilenglicol, se puede garantizar a un bajo coste de producción. El catalizador de aleación resistente a ácidos de la presente invención es estable en condiciones ácidas y no es necesario añadir una base al sistema de reacción para neutralizar ácido producido mediante hidrólisis de azúcar. En la producción industrial continua, el uso de este catalizador de aleación resistente a ácidos como el catalizador principal es especialmente importante para la operación estable del sistema a largo plazo y el control de costes de producción.

10 Preferentemente, cuando se prepara etilenglicol mediante el método descrito anteriormente, el pH del sistema de reacción es 1 - 7; más preferentemente, el pH del sistema de reacción es 3 - 6. Mediante control del pH del sistema para que sea < 7, no solo es posible evitar reacciones laterales de hidrólisis del material de partida azúcar en el curso de reacción, reduciendo de este modo el consumo de azúcar del material de partida en la producción de etilenglicol, sino que también se garantiza la vida útil del catalizador, por lo que se puede reducir el coste de uso de catalizador y se garantiza la estabilidad de funcionamiento continuo a largo plazo del sistema de reacción; al mismo tiempo, el rendimiento de etilenglicol es alto, mientras que la cantidad de ácidos orgánicos y polímeros producidos es baja. Si el ácido producido en el curso de reacción no es suficiente para mantener un pH bajo, se puede añadir al sistema un ácido inorgánico o un ácido orgánico como ácido láctico, ácido fórmico o ácido acético para ajustar el pH del sistema de reacción. En general, el ácido orgánico o el ácido inorgánico se añaden conjuntamente al material de partida azúcar.

20 Preferentemente, el azúcar se selecciona a partir de uno o más monosacáridos disacáridos y oligosacáridos de cinco carbonos, monosacáridos, disacáridos y oligosacáridos de seis carbonos, polisacáridos solubles de cinco carbonos y polisacáridos solubles de seis carbonos. Las fuentes originales del material de partida azúcar incluyen, entre otros, sustancias a base de azúcar como remolacha y caña de azúcar, sustancias a base de almidón como maíz, trigo, cebada y yuca o sustancias a base de lignocelulosa como paja de maíz, mazorcas de maíz, paja de trigo, bagazo de caña de azúcar y madera, residuos industriales celulósicos como residuos de mazorca de maíz o papel de desecho y papel de embalaje de desecho, etc., o sustancias de polisacáridos, incluidas algas marinas, etc. En este texto, los polisacáridos solubles de cinco carbonos y los polisacáridos solubles de seis carbonos son polisacáridos de cinco carbonos y polisacáridos de seis carbonos que son solubles en las condiciones de reacción de este proceso, no solo polisacáridos de cinco carbonos y polisacáridos de seis carbonos que son solubles a temperatura ambiente.

30 Preferentemente, el azúcar reacciona con hidrógeno en forma de una disolución acuosa de azúcar (abreviada como disolución de azúcar), teniendo la disolución de azúcar una concentración de 5 - 60 % en peso, más preferentemente 20 - 50 % en peso. En una operación continua, la disolución de azúcar se puede alimentar continuamente por medio de una bomba de suministro. El uso de un catalizador adecuado reduce las restricciones del sistema de reacción con respecto a la concentración de azúcar del material de partida; se puede utilizar una disolución de azúcar de alta concentración como material de partida y esto reducirá en gran medida el coste de producción de dioles, en particular de etilenglicol, permitiendo la producción de dioles a gran escala y económica.

35 Preferentemente, la sal soluble de ácido tungstico es uno o más tungstatos de amonio, tungstato de sodio y fosfotungstato de sodio; el compuesto insoluble de tungsteno es trióxido de tungsteno y/o ácido tungstico.

El catalizador principal se mezcla con agua y después se añade a un reactor.

Preferentemente, la cantidad de catalizador principal utilizado es 0,01 - 10 veces una alimentación de azúcar por hora.

Preferentemente, la reacción es en un modo continuo.

40 Preferentemente, una cantidad de reposición de catalizador principal es: 0,01 - 5 kg de catalizador principal repuesto por cada 1000 kg de azúcar alimentado. La reposición de catalizador se puede conseguir mediante descarga de una porción de catalizador viejo a través de una válvula de descarga de catalizador (generalmente en el fondo del reactor) y después reposición de una cantidad igual de catalizador nuevo a través de una válvula de alimentación del catalizador (generalmente en la parte inferior del reactor).

45 El cocatalizador soluble se puede añadir en primer lugar a la disolución de azúcar y después añadir al mismo tiempo al reactor. Preferentemente, la cantidad de cocatalizador soluble utilizado es 0,01 - 5 % en peso de disolución acuosa de azúcar, más preferentemente 0,01 - 2 % en peso y del modo más preferente 0,01 - 1 % en peso.

El cocatalizador insoluble se puede añadir al reactor junto con el catalizador principal. Preferentemente, la cantidad de cocatalizador insoluble utilizado es 0,5 - 50 % en peso de catalizador principal, más preferentemente 5 - 20 % en peso.

50 Preferentemente, la presión de reacción del sistema de reacción es 5 - 12 MPa, la temperatura de reacción es 150 - 260°C y el tiempo de reacción es \geq 10 min.

Más preferentemente, la presión de reacción del sistema de reacción es 6 - 10 MPa, la temperatura de reacción es 180 - 250°C y el tiempo de reacción es 0,5- 3 h. El tiempo de reacción es del modo más preferente 0,5 - 2 horas.

Preferentemente, la reacción tiene lugar en un reactor de lecho de suspensión. Para asegurar el buen progreso de la reacción, el volumen total de líquido de reacción formado no excede 80 % del volumen de reactor.

- 5 Preferentemente, se proporciona un filtro en el reactor de lecho en suspensión para retener en el reactor una parte insoluble del catalizador de modo que la parte insoluble no sea arrastrada por el líquido de reacción ni el gas que fluye a través del filtro.

10 Antes del inicio de la reacción, el catalizador principal se añade al reactor de lecho en suspensión, la disolución de hidrógeno y azúcar se añaden simultáneamente por separado al reactor utilizando bombas y la reacción se lleva a cabo; la reposición de azúcar y catalizador principal se encuentra en un estado de flujo continuo, y el líquido de reacción fluye fuera del reactor continuamente. Con respecto al cocatalizador, cuando se trata de un compuesto soluble de tungsteno, se añade al reactor junto con la disolución de azúcar; cuando se trata de un compuesto de tungsteno insoluble, se añade al reactor al mismo tiempo que el catalizador principal. En el reactor se instala un filtro. El filtro puede interceptar el catalizador, pero el gas y el líquido de reacción fluirán continuamente a través del filtro y 15 entrarán en un condensador para someterse a la separación gas/líquido. El hidrógeno crudo se somete a una purificación para eliminar CO, CO₂ y CH₄, etc., convirtiéndose de nuevo en hidrógeno purificado y volviendo al reactor. Un efluente que sale del condensador entra en un sistema de separación y se separa para obtener agua, etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, glicerol, sorbitol y cocatalizador, etc. Productos como etilenglicol, propilenglicol y butanodiol se pueden obtener mediante purificación utilizando la tecnología existente (por ejemplo rectificación). El agua, el 20 sorbitol, el glicerol y el cocatalizador que se ha disuelto ya en el sistema de reacción se devuelven al reactor para reaccionar cíclicamente.

Descripción de los dibujos adjuntos

Las realizaciones particulares de la presente invención se explican con más detalle a continuación junto con los dibujos adjuntos.

- 25 La Fig. 1 es un diagrama esquemático de flujo de proceso cuando el catalizador de aleación resistente a ácidos de la presente invención se utiliza en la preparación de un diol mediante hidrocrqueo catalítico de un paso de un azúcar soluble.
La Fig. 2 es un gráfico de la variación del rendimiento de etilenglicol con el tiempo en el Ejemplo 2.

Realizaciones particulares

- 30 Para explicar la presente invención más claramente, la presente invención se explica a continuación junto con ejemplos preferentes y los dibujos adjuntos. Los expertos en la materia deben entender que el contenido descrito en términos específicos a continuación es explicativo y no limitante, y no se debe utilizar para limitar el alcance de protección de la presente invención.

Ejemplo 1

- 35 Preparación de catalizador de aleación resistente a ácidos:

Para el catalizador de aleación resistente a ácidos de la presente invención, se pueden utilizar la reducción química o la deposición electrolítica para preparar directamente un polvo metálico activo que tiene una alta superficie específica o en primer lugar se utiliza la fundición para formar una aleación metálica, a continuación se utilizan la pulverización mecánica, la atomización, etc. para formar un polvo metálico, y finalmente se utiliza un método convencional de 40 activación de catalizador de níquel Raney para formar un polvo metálico activo. Por ejemplo, níquel, un elemento de tierras raras, estaño, aluminio, molibdeno y boro o fósforo se añaden a un horno de fundición en las siguientes partes en peso: 10 - 90 partes, 1 - 5 partes, 1 - 60 partes, 5 - 9 partes, 0,1 - 20 partes y 0,01 - 5 partes respectivamente; la temperatura se aumenta a 1500 - 2000°C, después se disminuye; tras agitación mecánica minuciosa para lograr uniformidad, sale del horno y se obtiene una aleación metálica. Se utiliza un molino de martillos para pulverizar la 45 aleación metálica hasta convertirla en polvo metálico, y el polvo metálico se sumerge en una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 20 % en peso - 25 % en peso durante 1 - 2 horas a 70 - 95°C, para formar un polvo metálico activo con una elevada superficie específica.

- Se preparan los siguientes: un catalizador de aleación resistente a ácidos Ni₈₀Sm₁Sn₃₀Al₈Mo₁ (lo que significa que la composición de catalizador de aleación resistente a ácidos es 80 partes de Ni + 1 parte de Sm + 30 partes de Sn + 50 8 partes de Al + 1 parte de Mo, igualmente a continuación, un catalizador de aleación resistente a ácidos

Ni₁₀Sm₅Sn₃Al₂Mo₅, un catalizador de aleación resistente a ácidos Ni₇₀Ce₁Sn₅₀A₁₇Mo_{0,5}B₅, un catalizador de aleación resistente a ácidos Ni₉₀Ce₃Sn₆₀A₁₉Mo₂₀P_{0,01} y un catalizador de aleación resistente a ácidos Ni₈₀La₁Ce_{0,5}Sn₃₀A₁₇Mo₁₀.

Ejemplo 2

5 Se añaden 6 L de agua y 1400 g del catalizador de aleación resistente a ácidos Ni₈₀Sm₁Sn₃₀A₁₈Mo₁ (como catalizador principal) a una caldera de reacción de 10 L mientras se agita. Se sella la caldera de reacción y se hace pasar hidrógeno a 1000 L/h a presión atmosférica para reemplazar aire en la caldera de reacción durante 5 horas, después se aumenta la presión de hidrógeno a 10 Mpa y el hidrógeno continúa pasando durante 5 horas, se aumenta la temperatura de la caldera de reacción a 250°C y se inicia la alimentación continua. La composición de alimentación es: 40 % en peso de glucosa, 0,5 % en peso de tungstato de sodio, 59,5 % en peso de agua, con una densidad de disolución de azúcar de alrededor de 1,17 g/cm³; la tasa de alimentación es 3 L/h. El tiempo de residencia de azúcar en la caldera de reacción es 2 horas. Se añade ácido acético a la caldera de reacción, de modo que el pH del sistema de reacción es 4,4. El hidrógeno y el líquido de reacción resultantes de la reacción salen de la caldera de reacción a través de un filtro y entran en un tanque de condensación, siendo la tasa de descarga de líquido de reacción 3 L/h; el líquido de reacción se enfría y después se descarga del fondo del tanque de condensación y se obtiene un efluente líquido. El efluente líquido entra en un sistema de separación por rectificación; se obtienen por separado agua, etilenglicol, propilenglicol, glicerol y sorbitol, así como tungstato de sodio, en donde un componente pesado que no se ha destilado, que incluye glicerol y sorbitol, así como tungstato de sodio, vuelve al sistema de reacción para reaccionar cíclicamente. Se toma una muestra en el fondo del tanque de condensación y se utiliza cromatografía líquida de alto rendimiento para detectar la composición de la misma.

La detección por cromatografía líquida de alto rendimiento puede utilizar tecnología convencional. La presente invención proporciona los siguientes parámetros experimentales como referencia:

aparato: bomba Waters 515 HPLC;

detector: detector de índice de refracción de agua 2414;

25 columna de cromatografía: columna de intercambio iónico 300 mm x 7,8 mm, Aminex HPX-87H;

fase móvil: 5 mmol/L de disolución de ácido sulfúrico;

tasa de flujo de fase móvil: 0,6 ml/min;

temperatura de columna: 60°C;

temperatura de detector: 40°C.

30 Los resultados son los siguientes: la conversión de glucosa es 100 %; el rendimiento de diol es 85,9 %, en donde el rendimiento de etilenglicol es 78 %, el rendimiento de propilenglicol es 6 % y el rendimiento de butanodiol es 2,1 %; el rendimiento de metanol y etanol es 3,7 % y otros rendimientos son 10,4 %.

35 La Fig. 1 es un diagrama esquemático de flujo de proceso cuando el catalizador de aleación resistente a ácidos de la presente invención se utiliza en la preparación de un diol mediante hidrocrqueo catalítico de un paso de un azúcar soluble.

La Fig. 2 es un gráfico de la variación del rendimiento de etilenglicol con el tiempo de operación del sistema de reacción. En la figura se puede ver que el rendimiento de etilenglicol permanece sustancialmente en alrededor de 78 %. Esto indica que el catalizador compuesto puede asegurar que, después de 500 horas de operación continua del sistema de reacción el rendimiento de etilenglicol sigue siendo estable.

40 Ejemplo 3

El catalizador de aleación resistente a ácidos es Ni₁₀Sm₅Sn₃Al₂Mo₅ y la cantidad añadida es 1400 g.

La composición de alimentación es: 40 % en peso de glucosa, 2 % en peso de tungstato de sodio, 48 % en peso de agua, con una densidad de disolución de azúcar de alrededor de 1,17 g/cm³.

pH del sistema de reacción = 6.

Otras condiciones de operación son las mismas que en el Ejemplo 2.

Los resultados son los siguientes: la conversión de glucosa es 100 %; el rendimiento de diol es 62,4 %, en donde el rendimiento de etilenglicol es 25,4 %, el rendimiento de propilenglicol es 30,4 % el rendimiento de butanodiol es 6,6 %; el rendimiento de metanol y etanol es 9,4 % y otros rendimientos son 28,2 %.

5 **Ejemplo 4**

El catalizador de aleación resistente a ácidos es Ni70Ce1Sn50A17Mo0,5B5 y la cantidad añadida es 500 g.

Se añaden 100 g de trióxido de tungsteno.

La composición de alimentación es: 60 % en peso de glucosa, 40 % en peso de agua, con una densidad de disolución de azúcar es alrededor de 1,29 g/cm³.

10 pH del sistema de reacción = 4,2.

Otras condiciones de operación son las mismas que en el Ejemplo 2.

Los resultados son los siguientes: la conversión de glucosa es 100 %; el rendimiento de diol es 20,8 %, en donde el rendimiento de etilenglicol es 10,9 %, el rendimiento de propilenglicol es 7,5 % el rendimiento de butanodiol es 2,4 %; el rendimiento de metanol y etanol es 15,6 % y otros rendimientos son 63,6 %.

15 **Ejemplo 5**

El catalizador de aleación resistente a ácidos es Ni90Ce3Sn60A19Mo20P0,01 y la cantidad añadida es 1000 g.

La composición de alimentación es: 15 % en peso de xilosa, 40 % en peso de glucosa, 1 % en peso de maltobiosa, 1 % en peso de maltotriosa, 1 % en peso de fosfotungstato de sodio, 42 % en peso de agua, con una densidad de disolución de azúcar de alrededor de 1,22 g/cm³.

20 pH del sistema de reacción = 4,8.

Otras condiciones de operación son las mismas que en el Ejemplo 2.

Los resultados son los siguientes: la conversión de xilosa, glucosa, maltobiosa y maltotriosa es 100 %; el rendimiento de diol es 71,6 %, en donde el rendimiento de etilenglicol es 65,5 %, el rendimiento de propilenglicol es 4,3 % el rendimiento de butanodiol es 1,8 %; el rendimiento de metanol y etanol es 3,4 % y otros rendimientos son 25 %.

25 Después de 500 horas de operación de catalizador, el rendimiento de etilenglicol sigue siendo estable.

Ejemplo 6

El catalizador de aleación resistente a ácidos es Ni80La1Ce0,5Sn30A17Mo10 y la cantidad añadida es 5000 g.

La composición de alimentación es: 50 % en peso de xilosa, 0,1 % en peso de tungstato de sodio, 49,9 % en peso de agua, con una densidad de disolución de azúcar de alrededor de 1,21 g/cm³.

30 pH del sistema de reacción = 4,8.

Otras condiciones de operación son las mismas que en el Ejemplo 2.

Los resultados son los siguientes: la conversión de xilosa es 100 %; el rendimiento de diol es 72,1 %, en donde el rendimiento de etilenglicol es 58,8 %, el rendimiento de propilenglicol es 12,4 % el rendimiento de butanodiol es 0,9 %; el rendimiento de metanol y etanol es 6,9 % y otros rendimientos son 21 %. Después de 500 horas de operación de catalizador, el rendimiento de etilenglicol sigue siendo estable.

35

Ejemplo 7

El catalizador de aleación resistente a ácidos es Ni80Sm1Sn30A18Mo1 y la cantidad añadida es 1400 g.

ES 2 986 580 T3

La composición de alimentación es: 40 % en peso de sacarosa, 1 % en peso de tungstato de sodio, 59 % en peso de agua, con una densidad de disolución de azúcar de alrededor de 1,18 g/cm³.

pH del sistema de reacción = 4,7.

Otras condiciones de operación son las mismas que en el Ejemplo 2.

- 5 Los resultados son los siguientes: la conversión de sacarosa es 100 %; el rendimiento de diol es 81,7 %, en donde el rendimiento de etilenglicol es 52,6 %, el rendimiento de propilenglicol es 24 % el rendimiento de butanodiol es 5,1 %; el rendimiento de metanol y etanol es 3,3 % y otros rendimientos son 15 %. Después de 500 horas de operación de catalizador, el rendimiento de etilenglicol sigue siendo estable.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador de aleación resistente a ácidos, **caracterizado por que** el catalizador de aleación resistente a ácidos comprende níquel, uno o más elementos de tierras raras, estaño, aluminio y molibdeno, en donde el catalizador no contiene tungsteno.
- 5 2. El catalizador de aleación resistente a ácidos según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el catalizador de aleación resistente a ácidos en partes en peso comprende 10 - 90 partes de níquel, 1 - 5 partes de elemento de tierras raras, 1 - 60 partes de estaño, 5 - 9 partes de aluminio y 0,1 - 20 partes de molibdeno.
- 10 3. El catalizador de aleación resistente a ácidos según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el catalizador de aleación resistente a ácidos comprende níquel, uno o más elementos de tierras raras, estaño, aluminio, molibdeno y boro o fósforo.
- 15 4. El catalizador de aleación resistente a ácidos según la reivindicación 3, **caracterizado por que** el catalizador de aleación resistente a ácidos comprende 10 - 90 partes de níquel, 1 - 5 partes de elemento de tierras raras, 1 - 60 partes de estaño, 5 - 9 partes de aluminio, 0,1 - 20 partes de molibdeno y 0,01 - 5 partes de boro o fósforo.
- 15 5. El catalizador de aleación resistente a ácidos según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, **caracterizado por que** el elemento de tierras raras es una designación general para 17 elementos químicos con números atómicos 21, 39 y 57 - 71 en el grupo IIIB del sistema periódico.

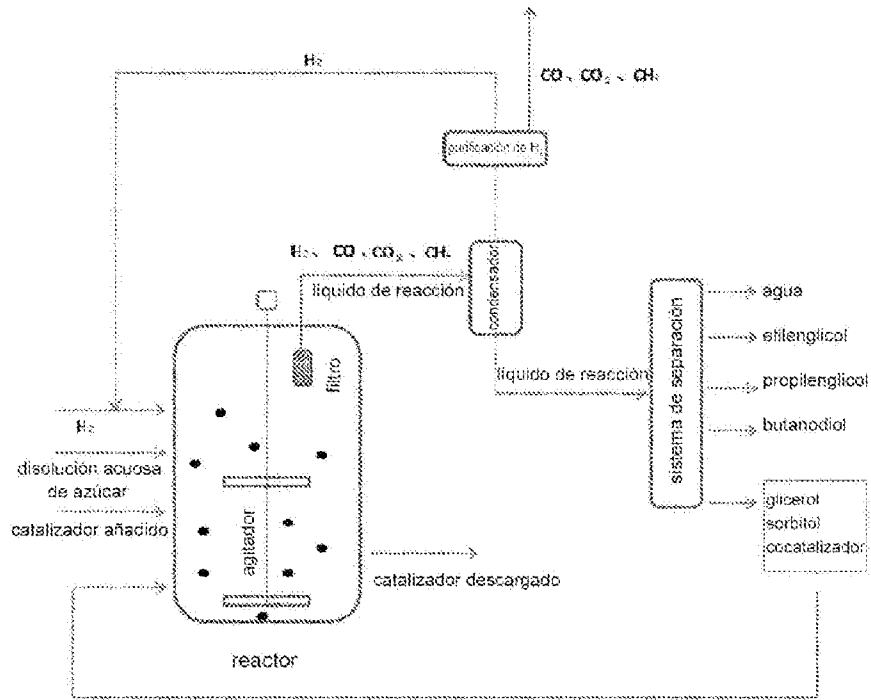


Fig 1

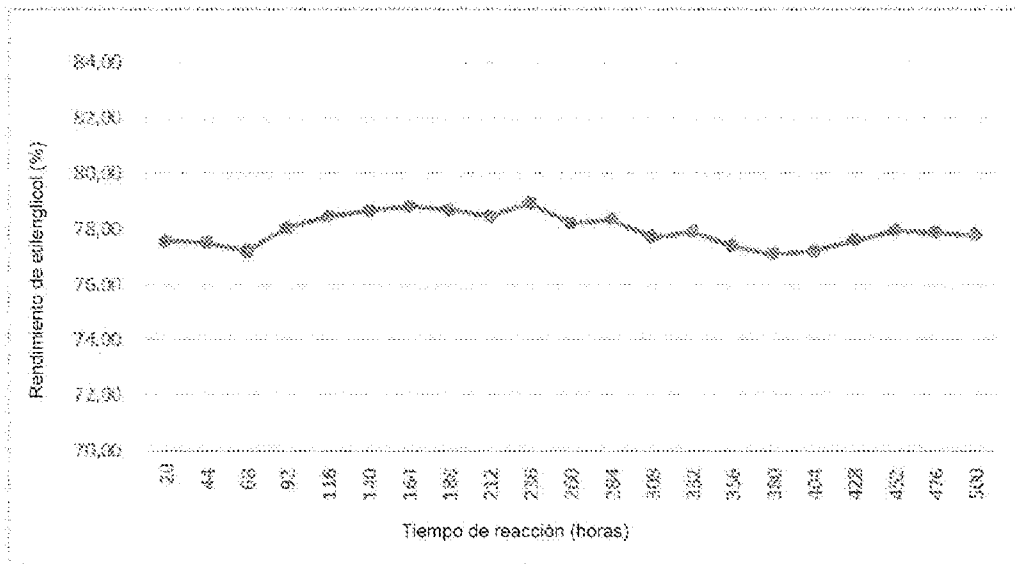


Fig 2