

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 735**

51 Int. Cl.:

B01J 25/02 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

C07C 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2015 PCT/CN2015/090323**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16045584**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2015 E 15844730 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024 EP 3199236**

54 Título: **Catalizador de aleación resistente al ácido**

30 Prioridad:

28.09.2014 CN 201410512717

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

08.01.2025

73 Titular/es:

**CHANGCHUN MEIHE SCIENCE AND
TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.
(50.00%)**

**West Zhongyan Road, Economic Development
ZoneLuyuan District
Changchun, Jilin 130113, CN y
THE COCA-COLA COMPANY (50.00%)**

72 Inventor/es:

**LIU, JING;
QI, HONGBIN;
REN, HAIYU;
PRAKASH, INDRA y
SHI, YU**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 993 735 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 al ácido

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un catalizador de aleación, en particular a un catalizador de aleación resistente al ácido.

10 **Técnica anterior**

Debido a su fuerte adsorción de hidrógeno, alta actividad catalítica y estabilidad térmica, los catalizadores de aleación de níquel Raney se usan ampliamente en muchos procesos industriales y reacciones de síntesis orgánica, tales como reacciones de hidrogenación de los compuestos insaturados olefinas, alquinos, nitrilos, diolefinas, aromáticos, sustancias que contienen carbonilo, e incluso macromoléculas con enlaces insaturados, así como reacciones de hidrogenación de azúcares solubles, tales como la hidrogenación de azúcares solubles para producir sorbitol y xilitol. Se produce ácido en el curso de algunas reacciones; en condiciones ácidas, el níquel libera hidrógeno y de este modo produce iones níquel Ni^{2+} , con el resultado de que el catalizador se disuelve lentamente y pierde su actividad hidrogenante. En general, tiene que añadirse un álcali al sistema de reacción para neutralizar el ácido, con el fin de mantener la estabilidad del catalizador de níquel. La adición de álcali no solo aumentará el coste del material de partida de álcali, sino que también aumentará el coste de separación y purificación de producto, e incluso cambiará la selectividad del catalizador para el producto objetivo. Por ejemplo, en una reacción en la que se prepara etilenglicol mediante el hidrocraqueo directo de azúcar, dado que el azúcar experimenta muy fácilmente una reacción secundaria de hidrólisis en condiciones de fase acuosa a alta temperatura, se producen sustancias de moléculas pequeñas tales como ácido acético, ácido láctico y ácido fórmico, provocando un aumento en 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.); se notifica en la bibliografía que la estabilidad del catalizador que contiene níquel puede mantenerse regulando el pH del sistema de reacción a 7 o más (documento CN 103667365 A). Sin embargo, en condiciones de pH alto, el rendimiento de propilenglicol aumentará significativamente al tiempo que el rendimiento de etilenglicol disminuirá significativamente (documentos US 5107018, CN 101781167 A, CN 101781171 A, CN 101781166 A); al mismo tiempo, los ácidos producidos en la reacción secundaria de hidrólisis tal como ácido fórmico, ácido acético y ácido láctico aumentan, y el rendimiento de diol total caerá correspondientemente (documento CN 101544537 A). Tai *et al.* (ChemSusChem, 2013, 6, 652-658) dan a conocer la conversión catalítica de celulosa a etilenglicol en presencia de catalizador de aleación de Ni-Al-Mo; sin embargo, el rendimiento de etilenglicol disminuye con el tiempo.

En condiciones ácidas de $pH < 5$, los azúcares reductores están en un estado más estable, y esencialmente no experimentan una reacción secundaria de hidrólisis (Li Yan, Shen Canqiu *et al.*, Research on the decomposition mechanism of sucrose in impure sugar solutions, China Beet and Sugar, 1996(2): 11-16); por tanto, el rendimiento de poliol de un sistema catalítico de hidrogenación de azúcar puede aumentarse si el último trabaja en condiciones ácidas. Sin embargo, en condiciones de pH bajo, solo los metales preciosos tales como Ru y Pt son estables, así que pueden usarse como componentes catalíticamente activos. El uso de metales preciosos aumentará significativamente el coste de producción de diol. Para reducir la cantidad de metal precioso usada y aumentar la actividad catalítica, generalmente se seleccionan soportes con una alta área superficial específica para fijarlo y dispersarlo. Sin embargo, los soportes usados comúnmente, por ejemplo, óxidos inorgánicos tales como alúmina, sílice y magnesia, son inestables en condiciones ácidas, y experimentan fácilmente una reacción de neutralización y se disuelven en el sistema de reacción, conduciendo a una caída en el rendimiento de poliol (documento CN 103159587 A). Al ser un material resistente al ácido, el carbono activado también se usa comúnmente como soporte de catalizador, para aumentar el área superficial específica del catalizador (documentos CN 103420796 A, CN 102643165 A, CN 102731258 A, CN 10161325 A). Sin embargo, el carbono activado también es inestable en condiciones de hidrógeno a alta temperatura y experimenta fácilmente una reacción de hidrogenación en la que se metaniza (documento US 2002/0169344).

Además, los materiales de aleación de níquel incluyen también Hastelloys, cuya composición principal es Ni el 50 - 64%, Mo el 15 - 30% y Cr el 14 - 21%. Tiene una capacidad extraordinaria para resistir diversos entornos de química industriales y en particular es capaz de resistir la corrosión mediante diversos ácidos orgánicos; los altos contenidos de molibdeno y de cromo aumentan la resistencia a la corrosión del mismo. Como material estructural metálico resistente a la corrosión, pone más énfasis en garantizar propiedades mecánicas.

Por tanto, hay una necesidad de desarrollar un catalizador de aleación de níquel resistente al ácido, barato y estable que no tenga ninguna necesidad de un soporte, pueda usarse de manera estable en la producción industrial continua y pueda disminuir el coste de producción.

65 **Contenido de la invención**

El objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador de aleación resistente al ácido. Puede usarse de manera estable en la producción industrial continua y puede reducir el coste de producción.

La presente invención emplea la siguiente solución técnica:

Un catalizador de aleación resistente al ácido, que consiste en níquel, elemento de tierras raras, estaño y aluminio; las partes en peso de los componentes son 10 - 90 partes, 1 - 5 partes, 1 - 60 partes y 5 - 9 partes respectivamente.

El catalizador de aleación resistente al ácido de la presente invención es barato, estable y no requiere ningún soporte.

En este texto, elementos de tierras raras es un término colectivo para 17 elementos químicos, con números atómicos 21, 39 y 57 - 71, en el grupo IIIB de la tabla periódica, incluyendo lantano (La), cerio (Ce) y samario (Sm), etc.

Alternativamente, el catalizador de aleación resistente al ácido consiste en níquel, elemento de tierras raras, estaño, aluminio y wolframio; las partes en peso de los componentes son 10 - 90 partes, 1 - 5 partes, 1 - 60 partes, 5 - 9 partes y 1 - 90 partes respectivamente.

Alternativamente, el catalizador de aleación resistente al ácido consiste en níquel, elemento de tierras raras, estaño, aluminio, wolframio y molibdeno; las partes en peso de los componentes son 10 - 90 partes, 1 - 5 partes, 1 - 60 partes, 5 - 9 partes, 1 - 90 partes y 0,5 - 20 partes respectivamente.

Alternativamente, el catalizador de aleación resistente al ácido consiste en níquel, elemento de tierras raras, estaño, aluminio, wolframio, molibdeno, y boro o fósforo; las partes en peso de los componentes son 10 - 90 partes, 1 - 5 partes, 1 - 60 partes, 5 - 9 partes, 1 - 90 partes, 0,5 - 20 partes y 0,01 - 5 partes respectivamente.

Con respecto al catalizador de aleación resistente al ácido de la presente invención, puede prepararse un polvo de metal activo con una alta área superficial específica directamente mediante reducción química o deposición electrolítica; alternativamente, en primer lugar se forma una aleación de metal mediante fusión, entonces se forma un polvo de metal mediante pulverización o atomización mecánica, etc., y finalmente se forma un polvo de metal activo mediante un método de activación de catalizador de níquel Raney convencional. Por ejemplo, en partes en peso, 10 - 90 partes, 1 - 5 partes, 1 - 60 partes, 5 - 9 partes, 1 - 90 partes, 0,5 - 20 partes y 0,01 - 5 partes de níquel, elemento de tierras raras, estaño, aluminio, wolframio, molibdeno, y boro o fósforo respectivamente se añaden a un horno de fusión; la temperatura se eleva hasta 1500 - 2000°C, entonces la temperatura se disminuye y, tras una agitación mecánica exhaustiva para conseguir la uniformidad, el horno se vacía, para obtener la aleación de metal. Se usa un triturador de martillos para pulverizar la aleación de metal para dar polvo de metal, que se sumerge entonces durante 1 - 2 horas en una disolución de hidróxido de sodio acuosa al 20% en peso - 25% en peso a 70 - 95°C, para formar un polvo de metal activo con una alta área superficial específica.

El catalizador de aleación resistente al ácido de la presente invención se usa en un proceso en el que se prepara un diol mediante hidrocraqueo catalítico de una etapa de azúcar soluble.

El método usa azúcar e hidrógeno como materiales de partida, que se ponen en contacto con un catalizador en agua para preparar un diol; el catalizador usado es un catalizador compuesto, que consiste en un catalizador principal y un cocatalizador,

en el que

el catalizador principal es el catalizador de aleación resistente al ácido de la presente invención;

el cocatalizador es una sal de ácido wolfrámico soluble y/o un compuesto de wolframio insoluble.

Preferiblemente, el diol es etilenglicol.

El catalizador de aleación resistente al ácido de la presente invención se usa como catalizador principal, que se usa en cooperación con un cocatalizador de una sal de ácido wolfrámico soluble y/o un compuesto de wolframio insoluble, para catalizar azúcar como catalizador compuesto para obtener un diol; el rendimiento de diol, en particular etilenglicol, puede garantizarse a un coste de producción bajo. El catalizador de aleación resistente al ácido de la presente invención es estable en condiciones ácidas, y no hay ninguna necesidad de añadir un álcali al sistema de reacción para neutralizar el ácido formado mediante la hidrólisis de azúcar. En la producción industrial continua, el uso de un catalizador de aleación resistente al ácido de este tipo como catalizador principal es especialmente importante para el funcionamiento estable, a largo plazo, del sistema y para el control de los costes de producción.

Preferiblemente, cuando se prepara etilenglicol mediante el método descrito anteriormente, el pH del sistema de reacción es de 1 - 7; más preferiblemente, el pH del sistema de reacción es de 3 - 6. Al mantener el sistema pH < 7, no solo puede evitarse una reacción secundaria de hidrólisis de azúcar de material de partida durante la reacción, reduciendo de ese modo la cantidad de azúcar de material de partida consumida en la producción de etilenglicol, pero

- también se garantiza la vida útil del catalizador, así que puede reducirse el coste de uso del catalizador y puede garantizarse la estabilidad del funcionamiento continuo a largo plazo del sistema de reacción; al mismo tiempo, el rendimiento de etilenglicol es alto y la producción de ácidos orgánicos y polímeros es baja. Si los ácidos producidos en el curso de la reacción no son suficientes para mantener un pH bajo, pueden añadirse ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos tales como ácido láctico, ácido fórmico y ácido acético al sistema para regular el pH del sistema de reacción. Generalmente, el ácido orgánico o ácido inorgánico se añade junto con azúcar de material de partida.
- Preferiblemente, el azúcar se selecciona de uno o más de monosacáridos, disacáridos y oligosacáridos de cinco carbonos, monosacáridos, disacáridos y oligosacáridos de seis carbonos, polisacáridos de cinco carbonos solubles y polisacáridos de seis carbonos solubles. Las fuentes originales del azúcar de material de partida incluyen, pero no se limitan a, sustancias a base de azúcar tales como remolacha y caña de azúcar, sustancias a base de almidón tales como maíz, trigo, cebada y yuca, sustancias a base de lignocelulosa tales como paja de maíz, mazorcas de maíz, paja de trigo, sedimentos de caña de azúcar y madera, residuo industrial celulósico tal como sedimentos de mazorcas de maíz, o sustancias polisacáridas incluyendo algas, etc. En este texto, los polisacáridos de cinco carbonos solubles y los polisacáridos de seis carbonos solubles son polisacáridos de cinco carbonos y polisacáridos de seis carbonos que pueden disolverse en las condiciones de reacción de este proceso, no solo polisacáridos de cinco carbonos y polisacáridos de seis carbonos que pueden disolverse a temperatura ambiente.
- Preferiblemente, el azúcar reacciona con hidrógeno en forma de una disolución de azúcar acuosa (abreviada como disolución de azúcar), y la disolución de azúcar acuosa tiene una concentración del 5 - 60% en peso, más preferiblemente del 20 - 50% en peso. En un funcionamiento continuo, la disolución de azúcar puede alimentarse de manera continua por medio de una bomba de suministro. Se elige un catalizador adecuado de modo que la restricción impuesta sobre la concentración del azúcar de material de partida por el sistema de reacción sea menor; disolución de azúcar de alta concentración puede usarse como material de partida y esto reducirá significativamente el coste de producción de diol, en particular etilenglicol, implementando de ese modo una producción de diol a gran escala y económica.
- Preferiblemente, la sal de ácido wolfrámico soluble es uno o más de wolframato de amonio, wolframato de sodio y fosfowolframato de sodio; el compuesto de wolframio insoluble es trióxido de wolframio y/o ácido wolfrámico.
- El catalizador principal se mezcla con agua y entonces se añade a un reactor.
- Preferiblemente, la cantidad del catalizador principal usada es 0,01 - 10 veces la cantidad de azúcar alimentada por hora.
- Preferiblemente, la reacción es en modo continuo.
- Preferiblemente, la cantidad del catalizador principal añadida es: 0,01 - 5 kg de catalizador principal añadido por 1000 kg de azúcar alimentado. La adición de catalizador puede realizarse descargando una porción de catalizador antiguo a través de una válvula de salida de catalizador (generalmente en la parte inferior del reactor), añadiendo entonces la misma cantidad de catalizador nuevo a través de una válvula de alimentación de catalizador (generalmente en la parte inferior del reactor).
- El cocatalizador soluble puede añadirse en primer lugar a la disolución de azúcar, entonces estos pueden añadirse al reactor juntos. Preferiblemente, la cantidad del cocatalizador soluble usada es del 0,01 - 5% en peso de la disolución de azúcar acuosa, más preferiblemente del 0,01 - 2% en peso y lo más preferiblemente del 0,01 - 1% en peso.
- El cocatalizador insoluble puede añadirse al reactor junto con el catalizador principal. Preferiblemente, la cantidad del cocatalizador insoluble usada es del 0,5 - 50% en peso del catalizador principal, más preferiblemente del 5 - 20% en peso.
- Preferiblemente, el sistema de reacción tiene una presión de reacción de 5 - 12 MPa, una temperatura de reacción de 150 - 260°C y un tiempo de reacción \geq 10 min.
- Más preferiblemente, el sistema de reacción tiene una presión de reacción de 6 - 10 MPa, una temperatura de reacción de 180 - 250°C y un tiempo de reacción de 0,5 - 3 h. El tiempo de reacción es lo más preferiblemente de 0,5 - 2 horas.
- Preferiblemente, la reacción tiene lugar en un reactor de lecho de suspensión. Para garantizar que la reacción avanza suavemente, el volumen total de líquido de reacción formado no supera el 80% del volumen del reactor.
- Preferiblemente, se proporciona un filtro en el reactor de lecho de suspensión, para provocar que una porción insoluble del catalizador se retenga en el reactor y no se arrastre mediante gas y líquido de reacción que fluye hacia fuera a través del filtro.
- Antes de que empiece la reacción, se añade el catalizador principal al reactor de lecho de suspensión, y se añaden hidrógeno y disolución de azúcar al reactor al mismo tiempo usando respectivas bombas, y tiene lugar una reacción;

la adición de azúcar y catalizador principal es en un estado de flujo continuo y líquido de reacción fluye hacia fuera del reactor de manera continua. En cuanto al cocatalizador, cuando es un compuesto de wolframio soluble, se añade al reactor junto con disolución de azúcar; cuando es un compuesto de wolframio insoluble, se añade al reactor al mismo tiempo que el catalizador principal. Un filtro está instalado en el reactor. El filtro puede interceptar catalizador, pero gas y líquido de reacción fluirán hacia fuera de manera continua a través del filtro y entrarán en un condensador para experimentar una separación de gas/líquido. El hidrógeno bruto experimenta una purificación para eliminar CO, CO₂ y CH₄, etc., y pasa a ser de nuevo hidrógeno purificado, volviendo al reactor. El efluente que fluye hacia fuera del condensador entra en un sistema de separación, y se separa para obtener agua, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerol, sorbitol y cocatalizador, etc. Productos tales como etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol pueden obtenerse mediante purificación usando tecnología existente (por ejemplo, rectificación). Agua, sorbitol, glicerol y cocatalizador que ya está disuelto en el sistema de reacción se devuelven al reactor para que reaccionen en un ciclo.

Descripción de los dibujos adjuntos

La Fig. 1 es un diagrama esquemático del flujo de proceso cuando el catalizador de aleación resistente al ácido de la presente invención se usa en el hidrocrackeo catalítico de una etapa de azúcar soluble para preparar dioles.

La Fig. 2 es un gráfico de la variación de rendimiento de etilenglicol con el tiempo en la realización 2.

Realizaciones particulares

La presente invención se explica adicionalmente a continuación junto con los dibujos adjuntos y realizaciones.

Realización 1

Preparación de catalizador principal de aleación resistente al ácido:

Con respecto al catalizador de aleación resistente al ácido de la presente invención, puede prepararse un polvo de metal activo con una alta área superficial específica directamente mediante reducción química o deposición electrolítica; alternativamente, en primer lugar se forma una aleación de metal mediante fusión, entonces se forma polvo de metal mediante pulverización o atomización mecánica, etc., y finalmente se forma un polvo de metal activo mediante un método de activación de catalizador de níquel Raney convencional. Por ejemplo, en partes en peso, 10 - 90 partes, 1 - 5 partes, 1 - 60 partes, 5 - 9 partes, 1 - 90 partes, 0,5 - 20 partes y 0,01 - 5 partes de níquel, elemento de tierras raras, estaño, aluminio, wolframio, molibdeno, y boro o fósforo respectivamente se añaden a un horno de fusión; la temperatura se eleva hasta 1500 - 2000°C, entonces la temperatura se disminuye, y tras una agitación mecánica exhaustiva para conseguir la uniformidad, el horno se vacía, para obtener la aleación de metal. Se usa un triturador de martillos para pulverizar la aleación de metal para dar polvo de metal, que se sumerge entonces durante 1 - 2 horas en una disolución de hidróxido de sodio acuosa al 20% en peso - 25% en peso a 70 - 95°C, para formar un polvo de metal activo con una alta área superficial específica.

Se preparan por separado un catalizador de aleación resistente al ácido Ni₈₀La₁Sn₃₀Al₅ (indicando que la composición del catalizador de aleación resistente al ácido es de 80 partes de Ni + 1 parte de La + 30 partes de Sn + 5 partes de Al, de la misma manera más adelante), un catalizador de aleación resistente al ácido Ni₁₀Sm₅Sn₃Al₉W₇₀Mo₅, un catalizador de aleación resistente al ácido Ni₇₀Ce₁Sn₅₀Al₇W₅Mo₁B₅, un catalizador de aleación resistente al ácido Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₅B₁, un catalizador de aleación resistente al ácido Ni₁₀Sm₅Sn₁₀Al₉W₉₀, un catalizador de aleación resistente al ácido Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₂₀P_{0,01} y un catalizador de aleación resistente al ácido Ni₈₀La₁Ce_{0,5}Sn₃₀Al₅.

Realización 2

Se añaden 6 l de agua y 1000 g de catalizador de aleación resistente al ácido Ni₈₀La₁Sn₃₀Al₅ (como catalizador principal) a una caldera de reacción de 10 l mientras se agita. Se sella la caldera de reacción, se introduce hidrógeno durante 5 horas a 1000 l/h a presión atmosférica para reemplazar el aire en la caldera de reacción, entonces se eleva la presión de hidrógeno hasta 10 MPa y se introduce hidrógeno durante 5 horas más, se eleva la temperatura de la caldera de reacción hasta 250°C y empieza la alimentación continua. La composición de alimentación es: el 50% en peso de glucosa, el 2% en peso de wolframato de sodio, el 48% en peso de agua y la densidad de la disolución de azúcar es de aproximadamente 1,23 g/cm³; la tasa de alimentación es de 3 l/h. El tiempo de residencia de azúcar en la caldera de reacción es de 2 horas. Se añade ácido acético a la caldera de reacción de modo que el pH del sistema de reacción sea 3,5. Líquido de reacción e hidrógeno tras la reacción fluyen hacia fuera de la caldera de reacción a través de un filtro a un tanque de condensación; la velocidad de salida de líquido de reacción es de 3 l/h y el líquido de reacción se descarga desde la parte inferior del tanque de condensación tras el enfriamiento, para dar un efluente. El efluente entra en un sistema de separación de rectificación, y se obtienen respectivamente agua, etilenglicol, propilenglicol, glicerol y sorbitol y wolframato de sodio, devolviéndose los componentes pesados que no se eliminan mediante destilación, incluyendo glicerol y sorbitol y wolframato de sodio, al sistema de reacción para que reaccionen

en un ciclo. Se toma una muestra en la parte inferior del tanque de condensación y se detecta la composición de la misma mediante cromatografía de líquidos de alto rendimiento.

5 Puede usarse una técnica convencional para la detección mediante cromatografía de líquidos de alto rendimiento. La presente invención proporciona los siguientes parámetros experimentales como referencia:

Instrumento: bomba de HPLC Waters 515;

10 detector: detector de índice de refracción Water 2414;

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

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

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

temperatura de la columna: 60°C;

20 temperatura del detector: 40°C.

Resultados: la tasa de conversión de glucosa es del 100%; el rendimiento de diol es del 77%, siendo el rendimiento de etilenglicol del 71%, siendo el rendimiento de propilenglicol del 7% y siendo el rendimiento de butilenglicol del 3%; el rendimiento de metanol y etanol es del 5%, y otros rendimientos son del 14%.

25 La Fig. 1 es un diagrama esquemático del flujo de proceso cuando el catalizador de aleación resistente al ácido de la presente invención se usa en el hidrocraqueo catalítico de una etapa de azúcar soluble para preparar dioles.

30 La Fig. 2 es un gráfico de la variación de rendimiento de etilenglicol con el tiempo de funcionamiento del sistema de reacción. Puede verse a partir de la figura que el rendimiento de etilenglicol se mantiene sustancialmente a aproximadamente el 70%. Esto indica que el catalizador compuesto puede garantizar que el rendimiento de etilenglicol sea todavía estable tras 500 horas de funcionamiento continuo del sistema de reacción.

35 Cuando el pH del sistema de reacción se cambia a 9, los resultados son: la tasa de conversión de glucosa es del 100%; el rendimiento de diol es del 68%, siendo el rendimiento de etilenglicol del 38%, siendo el rendimiento de propilenglicol del 27% y siendo el rendimiento de butilenglicol del 3%; el rendimiento de metanol y etanol es del 5%, y otros rendimientos son del 27%.

Realización 3

40 El catalizador de aleación resistente al ácido es Ni₁₀Sm₅Sn₃Al₉W₇₀Mo₅ y la cantidad añadida es de 5000 g.

La composición de alimentación es: el 15% en peso de glucosa, el 0,01% en peso de wolframato de amonio, el 84,9% en peso de agua y la densidad de la disolución de azúcar es de aproximadamente 1,06 g/cm³.

45 pH del sistema de reacción = 6.

Otras condiciones de funcionamiento son las mismas que en la realización 2.

50 Resultados: la tasa de conversión de glucosa es del 100%; el rendimiento de diol es del 66%, siendo el rendimiento de etilenglicol del 61%, siendo el rendimiento de propilenglicol del 3% y siendo el rendimiento de butilenglicol del 2%; el rendimiento de metanol y etanol es del 9%, y otros rendimientos son del 25%.

Realización 4

55 El catalizador de aleación resistente al ácido es Ni₇₀Ce₁Sn₅₀Al₇W₅Mo₁B₅ y la cantidad añadida es de 500 g.

La cantidad de trióxido de wolframio añadida es de 100 g.

60 La composición de alimentación es: el 40% en peso de glucosa, el 60% en peso de agua y la densidad de la disolución de azúcar es de aproximadamente 1,18 g/cm³.

pH del sistema de reacción = 4,2.

65 Otras condiciones de funcionamiento son las mismas que en la realización 2.

Resultados: la tasa de conversión de glucosa es del 100%; el rendimiento de diol es del 70%, siendo el rendimiento de etilenglicol del 67%, siendo el rendimiento de propilenglicol del 2% y siendo el rendimiento de butilenglicol del 1%; el rendimiento de metanol y etanol es del 9%, y otros rendimientos son del 21%.

5 **Realización 5**

El catalizador de aleación resistente al ácido es Ni90Ce3Sn60Al9W20Mo5B1 y la cantidad añadida es de 1000 g.

10 La composición de alimentación es: el 15% en peso de xilosa, el 40% en peso de glucosa, el 1% en peso de maltosa, el 1% en peso de maltotriosa, el 1% en peso de fosfowolframato de sodio, el 42% en peso de agua y la densidad de la disolución de azúcar es de aproximadamente 1,22 g/cm³.

pH del sistema de reacción = 4,8.

15 Otras condiciones de funcionamiento son las mismas que en la realización 2.

Resultados: la tasa de conversión de xilosa, glucosa, maltosa y maltotriosa es del 100%; el rendimiento de diol es del 75%, siendo el rendimiento de etilenglicol del 60%, siendo el rendimiento de propilenglicol del 11% y siendo el rendimiento de butilenglicol del 4%; el rendimiento de metanol y etanol es del 7%, y otros rendimientos son del 18%.
20 Tras 500 horas de funcionamiento del catalizador, el rendimiento de etilenglicol es todavía estable.

Realización 6

25 El catalizador de aleación resistente al ácido es Ni90Ce3Sn60Al9W20Mo5B1 y la cantidad añadida es de 5000 g.

La composición de alimentación es: el 50% en peso de xilosa, el 0,1% en peso de wolframato de sodio, el 49,9% en peso de agua y la densidad de la disolución de azúcar es de aproximadamente 1,21 g/cm³.

30 pH del sistema de reacción = 4,8.

Otras condiciones de funcionamiento son las mismas que en la realización 2.

Resultados: la tasa de conversión de xilosa es del 100%; el rendimiento de diol es del 67%, siendo el rendimiento de etilenglicol del 49%, siendo el rendimiento de propilenglicol del 16% y siendo el rendimiento de butilenglicol del 2%; el rendimiento de metanol y etanol es del 12%, y otros rendimientos son del 21%. Tras 500 horas de funcionamiento del catalizador, el rendimiento de etilenglicol es todavía estable.
35

Realización 7

40 El catalizador de aleación resistente al ácido es Ni10Sm5Sn10Al9W90 y la cantidad añadida es de 180 g.

La composición de alimentación es: el 60% en peso de glucosa, el 2% en peso de wolframato de sodio, el 38% en peso de agua y la densidad de la disolución de azúcar es de aproximadamente 1,29 g/cm³.

45 La presión de reacción es de 12 MPa y la temperatura de reacción es de 260°C.

Otras condiciones de funcionamiento son las mismas que en la realización 2.

Resultados: la tasa de conversión de glucosa es del 100%; el rendimiento de diol es del 75%, siendo el rendimiento de etilenglicol del 65%, siendo el rendimiento de propilenglicol del 7% y siendo el rendimiento de butilenglicol del 3%; el rendimiento de metanol y etanol es del 11%, y otros rendimientos son del 14%.
50

Realización 8

55 El catalizador de aleación resistente al ácido es Ni90Ce3Sn60Al9W20Mo20P0,01 y la cantidad añadida es de 5 g.

La composición de alimentación es: el 5% en peso de glucosa, el 0,05% en peso de wolframato de sodio, el 94,95% en peso de agua y la densidad de la disolución de azúcar es de aproximadamente 1,02 g/cm³.

60 pH del sistema de reacción = 1.

La presión de reacción es de 6 MPa y la temperatura de reacción es de 180°C.

Otras condiciones de funcionamiento son las mismas que en la realización 2.
65

Resultados: la tasa de conversión de glucosa es del 100%; el rendimiento de diol es del 65%, siendo el rendimiento de etilenglicol del 53%, siendo el rendimiento de propilenglicol del 9% y siendo el rendimiento de butilenglicol del 3%; el rendimiento de metanol y etanol es del 4%, y otros rendimientos son del 31%.

5 **Realización 9**

El catalizador de aleación resistente al ácido es Ni80La1Ce0,5Sn30Al5; otras condiciones de funcionamiento son las mismas que en la realización 2.

10 Los resultados son similares a aquellos de la realización 2.

Realización 10

15 El catalizador principal de aleación resistente al ácido es Ni70Sm1Sn10Al7W5Mo0,5 y la cantidad añadida es de 1500 g.

La composición de alimentación es: el 40% en peso de glucosa, el 60% en peso de agua, el 0,5% en peso de wolframato de sodio y la densidad de la disolución de azúcar es de aproximadamente 1,18 g/cm³.

20 pH del sistema de reacción = 4,2.

Otras condiciones de funcionamiento son las mismas que en la realización 2.

25 Resultados: la tasa de conversión de glucosa es del 100%; el rendimiento de diol es del 87%, siendo el rendimiento de etilenglicol del 80%, siendo el rendimiento de propilenglicol del 5% y siendo el rendimiento de butilenglicol del 2%; el rendimiento de metanol y etanol es del 3%, y otros rendimientos son del 10%.

30 Claramente, las realizaciones mencionadas anteriormente de la presente invención son meramente ejemplos facilitados para explicar la presente invención claramente, y en modo alguno definen las realizaciones de la presente invención. Un experto en la técnica podría hacer otros cambios o modificaciones en diferentes formas basándose en la explicación anterior. No es posible enumerar todas las realizaciones en el presente documento exhaustivamente. Todos los cambios o modificaciones obvios ampliados a partir de la solución técnica de la presente invención caerán todavía dentro del alcance de protección de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1.- Un catalizador de aleación, **caracterizado porque** consiste en, en partes en peso:

- 5 (a) 10 - 90 partes de níquel, 1 - 5 partes de elemento de tierras raras, 1 - 60 partes de estaño y 5 - 9 partes de aluminio; o
- (b) 10 - 90 partes de níquel, 1 - 5 partes de elemento de tierras raras, 1 - 60 partes de estaño, 5 - 9 partes de aluminio y 1 - 90 partes de wolframio; o
- 10 (c) 10 - 90 partes de níquel, 1 - 5 partes de elemento de tierras raras, 1 - 60 partes de estaño, 5 - 9 partes de aluminio, 1 - 90 partes de wolframio y 0,5 - 20 partes de molibdeno; o
- 15 (d) 10 - 90 partes de níquel, 1 - 5 partes de elemento de tierras raras, 1 - 60 partes de estaño, 5 - 9 partes de aluminio, 1 - 90 partes de wolframio, 0,5 - 20 partes de molibdeno, y 0,01 - 5 partes de boro o fósforo.

2.- Un catalizador de aleación según la reivindicación 1, en el que el elemento de tierras raras se selecciona del grupo que consiste en lantano (La), cerio (Ce) y samario (Sm).

- 20 3.- Un catalizador de aleación según la reivindicación 2, que se selecciona de Ni₈₀La₁Sn₃₀Al₅, Ni₁₀Sm₅Sn₃Al₉W₇Mo₅, Ni₇₀Ce₁Sn₅₀Al₇W₅Mo₁B₅, Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₅B₁, Ni₁₀Sm₅Sn₁₀Al₉W₉₀, Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₂₀P_{0,01}, Ni₈₀La₁Ce_{0,5}Sn₃₀Al₅ y Ni₇₀Sm₁Sn₁₀Al₇W₅Mo_{0,5}.

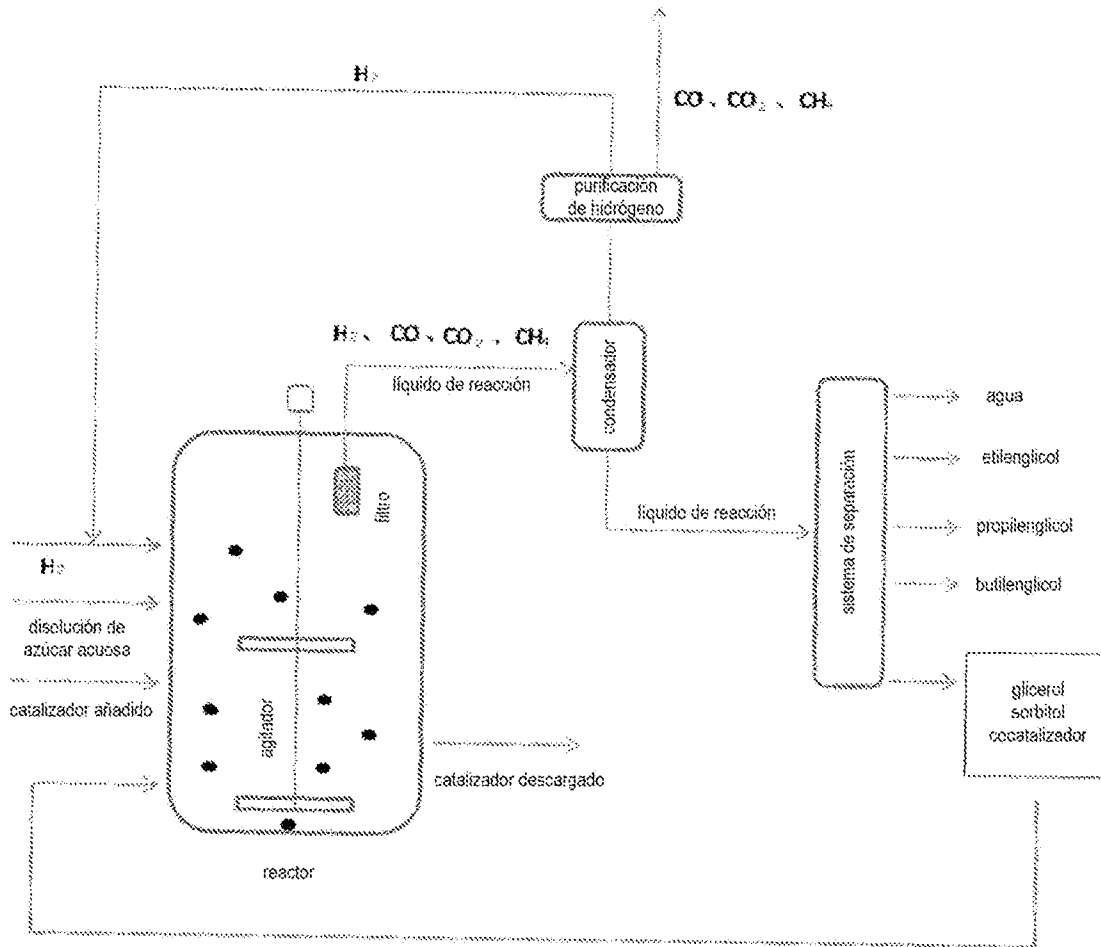


Fig. 1

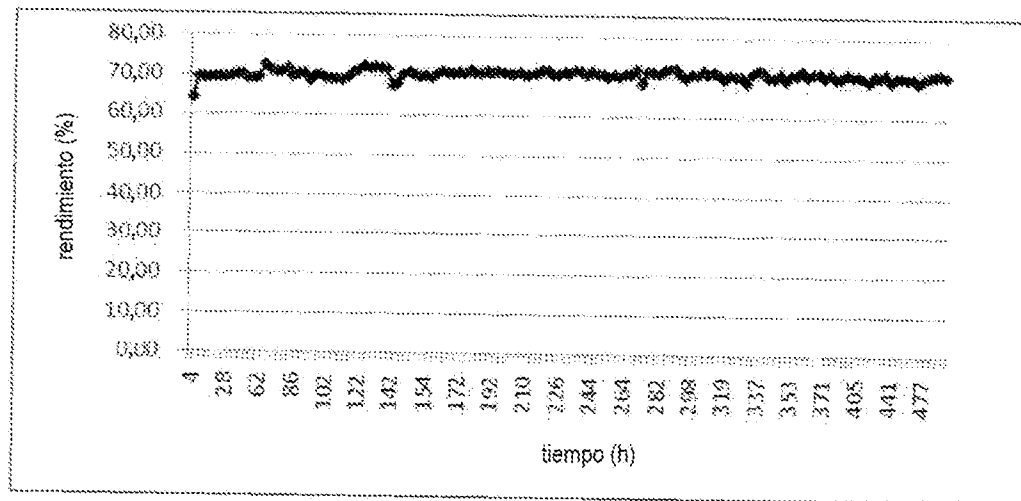


Fig. 2