

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 779 549**

51 Int. Cl.:

C07C 29/132 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
C07C 29/60 (2006.01)
B01J 25/02 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 27/188 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2015 PCT/CN2015/090321**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16045583**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2015 E 15844083 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3199512**

54 Título: **Procedimiento para preparar etilenglicol**

30 Prioridad:

28.09.2014 CN 201410512704

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

18.08.2020

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;
 REN, HAIYU;
 PRAKASH, INDRA y
 SHI, YU**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 779 549 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

Procedimiento para preparar etilenglicol

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de etilenglicol.

Antecedentes

10

El etilenglicol, como un monómero importante para el poliéster de grado botella y poliéster de grado fibra, tiene un mercado de aplicaciones muy grande. El propilenglicol puede usarse ampliamente en las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética. Desde hace mucho tiempo, los dioles como el etilenglicol y el propilenglicol se han producido principalmente utilizando olefinas a base de petróleo como materiales iniciales, mediante procedimientos como el

15

procedimiento de oxidación e hidratación en dos etapas. Sin embargo, a medida que los recursos de petróleo se agotan gradualmente, la utilización de materiales iniciales renovables para preparar dioles tiene grandes perspectivas comerciales.

20

En el estado de la técnica se ha descrito un procedimiento para preparar etilenglicol mediante hidrocraqueo catalítico en una etapa usando azúcar soluble como material inicial. El procedimiento es simple y el material inicial es abundante, por lo que el procedimiento tiene perspectivas de producción comercial a gran escala. Sin embargo, el procedimiento tiene varias deficiencias. Por ejemplo, los azúcares del material inicial son de baja concentración (por ejemplo, publicaciones WO 2013015955 A, CN 102020531 A), como catalizador se usa un metal precioso o una combinación de un metal precioso y un metal barato (por ejemplo, publicaciones US 4496780 A, CN 102643165 A, CN 103420797 A), el rendimiento de etilenglicol es bajo (por ejemplo, US 4496780 A, CN 102731259 A, CN 103420787 A, CN 101735014 A, CN 101613253 A, CN 103667365 A), etc., de modo que el coste de producción de etilenglicol es demasiado alto, la actividad del catalizador es inestable y no es posible la producción continua.

25

30

La investigación ha encontrado que en un procedimiento para preparar un diol por hidrocraqueo catalítico de azúcar soluble en un solo paso, el azúcar de partida experimenta reacciones secundarias como la hidrólisis en condiciones de fase acuosa de alta temperatura, produciendo pequeñas moléculas como ácido acético, ácido láctico, ácido fórmico, furano, aldehídos y alcoholes, etc., lo que a su vez conduce a un aumento de la acidez del sistema (Sevilla M, Fuertes A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. [Propiedades químicas y estructurales de los productos carbonosos obtenidos por carbonización hidrotérmica de sacaridos] Chemistry-A European Journal. 2009, 15(16): 4195-4203). Al mismo tiempo, los polímeros formados por la polimerización con condensación adicional de los aldehídos y alcoholes etc. producidos bloquearán los poros del catalizador, y esto reducirá la actividad catalítica, la vida útil y la selectividad del catalizador, así como la estabilidad operativa a largo plazo del sistema de reacción; el resultado es que el procedimiento tiene poca viabilidad económica y no puede utilizarse para la producción continua a gran escala. Al mismo tiempo, la producción de subproductos también conduce a una caída en el rendimiento de diol. En las solicitudes de patente existentes se describe que el 40-60% del azúcar de material inicial experimentará una reacción secundaria de hidrólisis (publicaciones US 5107018, CN 101781167 A, CN 101781171 A, CN 101781166 A).

35

40

45

Cuando la concentración de azúcar en el material inicial es alta, en condiciones de fase acuosa a alta temperatura, en primer lugar se somete más fácilmente a la polimerización y, por lo tanto, bloquea los canales del catalizador, lo que conduce a un acortamiento de la vida útil del catalizador y un aumento en los costes de producción de los dioles y por esta razón los requisitos para la actividad catalítica del catalizador son mayores para que el azúcar del material inicial se hidrocraquee antes de someterse a polimerización. En segundo lugar, el ácido de mayor concentración se produce más fácilmente y por esta razón los requisitos de resistencia a la acidez del catalizador son mayores. Por lo tanto, en la mayoría de las solicitudes de patentes existentes, como material inicial se usa el azúcar de baja concentración. Por ejemplo, en las publicaciones CN 102190562 A y CN 101735014 A se emplea un catalizador compuesto formado por un compuesto de tungsteno y un componente activo, y un monosacárido de glucosa al 1%, etc. disuelto en agua como material inicial, y el rendimiento de etilenglicol es de 30-45 %, la publicación CN 103420796 A emplea un catalizador compuesto de Ru/C y ácido tungstíco, y un monosacárido de glucosa al 1%, etc. disuelto en agua como material inicial; el catalizador se recicla de manera intermitente y el rendimiento de etilenglicol es del 52 al 57%. En la publicación CN 102731258 A se emplea un catalizador soportado en Ni-W₂C/AC y 18% de glucosa como material inicial, y el rendimiento de diol es 50-60%, y el rendimiento de etilenglicol es 55%. Estas aplicaciones tienen buenos rendimientos de etilenglicol, pero tienen los siguientes inconvenientes debido a la baja concentración de azúcar de partida utilizada: en primer lugar, la concentración de glucosa es de 1 a 18%, por lo que el sistema de reacción contiene una gran cantidad de agua; el punto de ebullición del etilenglicol (de 197.3°C) es mayor que el del agua, por lo que cuando se realiza la separación por rectificación, el sistema primero debe consumir una gran cantidad de calor para destilar el agua, lo que genera altos costes de separación, por lo que no es económico. En segundo lugar, todas estas aplicaciones usan carbón activado como soporte, pero el carbón activado se somete fácilmente a una reacción de hidrogenación en condiciones de alta temperatura en presencia de hidrógeno, por lo que se metaniza (publicación US2002/0169344). La solicitud de patente existente CN 102643165 A ha revelado el uso de 40-60% de glucosa como material inicial, y el rendimiento de diol es 50-60%; sin embargo, en esa solicitud se usa Ru/C con un soporte de

50

55

60

65

carbón activado como catalizador; el uso de un metal precioso como catalizador hará que el coste de producción sea alto, existe el riesgo de que el carbón activado sea metanizado y se desconoce la estabilidad operativa continua de esa aplicación.

5 En los procedimientos para preparar dioles por hidrocrqueo catalítico de azúcar soluble en un solo paso, los catalizadores utilizados comúnmente incluyen metales baratos (como el níquel) y metales preciosos. En el caso en el que se usa un catalizador que contiene níquel como catalizador, cuando la acidez del sistema de reacción aumenta debido al azúcar del material inicial que experimenta una reacción secundaria de hidrólisis, el níquel experimentará una reacción, liberando hidrógeno y produciendo iones de níquel Ni^{2+} , por lo que el catalizador que contiene níquel se disuelve lentamente, perdiendo su actividad hidrogenante. Se ha informado en la literatura que el pH del sistema de reacción puede regularse a 7 o más para mantener la estabilidad del catalizador que contiene níquel (publicación CN 103667365 A). En condiciones de pH alto, el rendimiento de propilenglicol aumentará significativamente, mientras que el rendimiento de etilenglicol disminuirá significativamente (publicaciones US 5107018, CN 101781167 A, CN 101781171 A, CN 101781166 A); al mismo tiempo, los ácidos producidos en la reacción secundaria de hidrólisis como el ácido fórmico, el ácido acético y el ácido láctico aumentarán y el rendimiento total de diol disminuirá (CN 101544537 A). Li Yan y col. descubrieron que en condiciones ácidas de pH <5, el azúcar de la materia prima está en un estado más estable y esencialmente no sufre 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, [Investigación sobre el mecanismo de descomposición de la sacarosa en soluciones azucaradas impuras], China Beet and Sugar, 1996 (2): 11-16); así, el rendimiento de diol de un sistema de hidrocrqueo de azúcar puede aumentarse si este último opera en condiciones ácidas. Cuando se usa un metal precioso como Ru o Pt como catalizador, puede existir de manera estable en condiciones de pH bajo, pero aumentará significativamente el coste de producción de diol. Para reducir la cantidad de metales preciosos utilizados y aumentar su actividad catalítica, las personas seleccionan soportes con una superficie específica alta para fijarlos y dispersarlos. Un ejemplo de soportes de uso común son los óxidos inorgánicos, como la alúmina, sílice y magnesia, que son inestables en condiciones ácidas, se someten fácilmente a una reacción de neutralización y se disuelven en el sistema de reacción, lo que lleva a una disminución en el rendimiento de diol (publicación CN 103159587 A); otro ejemplo es el carbón activado (publicaciones CN 103420796 A, CN 102643165 A, CN 102731258 A, CN 101613253 A), que se somete fácilmente a una reacción de hidrogenación y se metaniza en condiciones de alta temperatura en presencia de hidrógeno.

ZHIJUN TAI ET AL: "Catalytic Conversion of Cellulose to Ethylene Glycol over a Low-Cost Binary Catalyst of Raney Ni and Tungstic Acid", ["Conversión catalítica de celulosa a etilenglicol sobre un catalizador binario de bajo coste de Ni Raney y ácido tungstico"], CHEMSUSCHEM, vol. 6, no. 4, 4 de marzo de 2013 (2013-03-04), páginas 652-658, describe la conversión catalítica de celulosa a etilenglicol sobre un catalizador binario de bajo coste.

En resumen, se necesita un nuevo procedimiento de preparación de diol. El diol se produce a bajo coste mediante el uso de un catalizador resistente al ácido, barato y estable.

Contenido de la presente invención

40 El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar un diol, en el que el diol es etilenglicol. La presente invención usa una aleación resistente al ácido, barata y estable, que no necesita un soporte, como catalizador principal para preparar un diol, en el que el diol es etilenglicol.

45 La presente invención emplea la siguiente solución técnica:

Un procedimiento para preparar un diol; dicho procedimiento utiliza azúcar e hidrógeno como materiales iniciales, que se ponen en contacto con un catalizador en agua para preparar un diol; el catalizador utilizado es un catalizador compuesto, que consiste en un catalizador principal y un cocatalizador,

50 en el cual

el catalizador principal es una aleación resistente al ácido insoluble en agua que consiste en níquel, uno o más elementos de tierras raras, estaño y aluminio, y opcionalmente i) tungsteno, ii) tungsteno y molibdeno, o iii) tungsteno, molibdeno y boro o fósforo;

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

60 el diol es etilenglicol; y

el pH del sistema de reacción es 1 - 7.

La presente invención usa una aleación resistente al ácido, barata y estable, que no necesita soporte y es insoluble en agua, como catalizador principal, que se usa en cooperación con un cocatalizador de una sal de ácido tungstico soluble y/o un compuesto insoluble de tungsteno, como catalizador compuesto para catalizar el azúcar para obtener un diol, en el que el diol es etilenglicol; el rendimiento del diol, en particular el etilenglicol, puede garantizarse a un bajo

coste de producción. La aleación resistente al ácido, insoluble en agua de la presente invención es estable en condiciones ácidas, y no hay necesidad de añadir un álcali al sistema de reacción para neutralizar el ácido formado por hidrólisis de azúcar. Cuando el procedimiento de la presente invención se usa en la producción industrial continua, el uso de dicho catalizador principal de aleación resistente al ácido es especialmente importante para el funcionamiento estable y a largo plazo del sistema y para el control de los costes de producción.

El pH del sistema de reacción es 1 - 7; más preferiblemente, el pH del sistema de reacción es 3 - 6. Al mantener el pH del sistema <7, no solo se puede evitar una reacción secundaria de hidrólisis del azúcar del material inicial durante la reacción, reduciendo así la cantidad de azúcar del material inicial consumida en la producción de etilenglicol, sino también se garantiza la vida útil del catalizador, de modo que se puede reducir el coste de usar el catalizador, se puede asegurar 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, se pueden agregar al sistema ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos como el ácido láctico, ácido fórmico y ácido acético para regular el pH del sistema de reacción. Generalmente, se agrega ácido orgánico o ácido inorgánico junto con el azúcar de material inicial.

Preferiblemente, el azúcar se selecciona de uno o más de monosacáridos, disacáridos y oligosacáridos de cinco carbonos, monosacáridos de seis carbonos, disacáridos y oligosacáridos, polisacáridos solubles de cinco carbonos y polisacáridos solubles de seis carbonos. Las fuentes originales del azúcar de material inicial incluyen, pero no se limitan a, sustancias a base de azúcar como remolacha y caña de azúcar, sustancias a base de almidón como maíz, trigo, cebada y yuca, sustancias a base de lignocelulosa como paja de maíz, mazorcas de maíz, paja de trigo, desechos de caña de azúcar y madera, residuos industriales celulósicos, como desechos de mazorcas de maíz, o sustancias de polisacáridos que incluyen algas, 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 pueden disolverse en las condiciones de reacción de la presente invención, 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 solución acuosa de azúcar (abreviada como solución de azúcar), y la solución acuosa de azúcar tiene una concentración de 5 - 60% en peso, más preferiblemente 20 - 50% en peso. En una operación continua, la solución de azúcar puede alimentarse continuamente por medio de una bomba de suministro. En la presente invención, se selecciona un catalizador adecuado para que sea menor la restricción impuesta por el sistema de reacción a la concentración de azúcar de material inicial; se puede usar una solución de azúcar de alta concentración como material inicial, y esto reducirá significativamente el coste de producción de diol, en particular etilenglicol, logrando así una producción a gran escala y económica de diol.

Además, la aleación resistente al ácido consiste en níquel, uno o más elementos de tierras raras, estaño y aluminio, y opcionalmente i) tungsteno, ii) tungsteno y molibdeno, o iii) tungsteno, molibdeno y boro o fósforo; preferiblemente, la aleación resistente a los ácidos consiste, en partes en peso, de 10 a 90 partes de níquel, de 1 a 5 partes de elementos de tierras raras, de 1 a 60 partes de estaño y de 5 a 9 partes de aluminio y, cuando está presente, de 1 a 90 partes de tungsteno, 0.5-20 partes de molibdeno y 0.01-5 partes de boro o fósforo.

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, incluidos lantano (La), cerio (Ce) y samario (Sm) etc.

Más preferiblemente, la aleación resistente al ácido consiste en níquel, uno o más elementos de tierras raras, estaño, aluminio y tungsteno; las partes en peso de los componentes son preferiblemente de 10 a 90 partes, de 1 a 5 partes, de 1 a 60 partes, de 5 a 9 partes y de 1 a 90 partes, respectivamente.

Más preferiblemente, la aleación resistente al ácido consiste en níquel, uno o más elementos de tierras raras, estaño, aluminio, tungsteno y molibdeno; las partes en peso de los componentes son preferiblemente de 10 a 90 partes, de 1 a 5 partes, de 1 a 60 partes, de 5 a 9 partes, de 1 a 90 partes y de 0,5 a 20 partes, respectivamente.

Del modo más preferible, la aleación resistente al ácido consiste en níquel, uno o más elementos de tierras raras, estaño, aluminio, tungsteno, molibdeno y boro o fósforo; las partes en peso de los componentes son preferiblemente 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.

Preferiblemente, la sal de ácido tungstico soluble es uno o más de tungstato 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 luego se agrega a un reactor.

Preferiblemente, la cantidad del catalizador principal usado es 0.01 - 10 veces la cantidad de azúcar alimentada por hora.

Preferiblemente, la reacción está en modo continuo.

5 Preferiblemente, la cantidad de catalizador principal añadido es: 0.01 - 5 kg de catalizador principal añadido por 1000 kg de azúcar alimentada. La adición de catalizador puede realizarse descargando una porción de catalizador viejo a través de una válvula de salida de catalizador (generalmente en la parte inferior del reactor), luego agregando la misma cantidad de catalizador nuevo a través de una válvula de alimentación de catalizador (generalmente en la parte inferior del reactor).

10 El cocatalizador soluble se puede agregar primero a la solución de azúcar, luego se pueden agregar al reactor juntos. Preferiblemente, la cantidad del cocatalizador soluble usado es 0.01 - 5% en peso de la solución acuosa de azúcar, más preferiblemente 0.01 - 2% en peso, y lo más preferiblemente 0.01 - 1% en peso.

15 El cocatalizador insoluble se puede agregar al reactor junto con el catalizador principal. Preferiblemente, la cantidad del cocatalizador insoluble usado es 0.5 - 50% en peso del catalizador principal, más preferiblemente 5 - 20% en peso.

15 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 más preferiblemente de 0.5 a 2 horas.

20 Preferiblemente, la reacción tiene lugar en un reactor de lecho de suspensión. Para garantizar que la reacción transcurra sin problemas, el volumen total de líquido de reacción formado no excede el 80% del volumen del reactor.

25 Preferiblemente, se proporciona un filtro en el reactor de lecho de suspensión, para hacer que una porción insoluble del catalizador sea retenida en el reactor, y no sea arrastrada por el gas y el líquido de reacción que fluye a través del filtro.

30 Antes de que comience la reacción, el catalizador principal se agrega al reactor de lecho de suspensión, y la solución de azúcar y el hidrógeno se agregan al reactor al mismo tiempo usando las bombas respectivas, y se produce una reacción; la adición de azúcar y catalizador principal está en un estado de flujo continuo, y el líquido de reacción fluye fuera del reactor continuamente. Con respecto al cocatalizador, cuando es un compuesto soluble de tungsteno, se agrega al reactor junto con una solución de azúcar; cuando es un compuesto insoluble de tungsteno, se agrega al reactor al mismo tiempo que el catalizador principal. Se instala un filtro en el reactor. El filtro puede interceptar el catalizador, pero el gas y el líquido de reacción fluirán continuamente a través del filtro y entrarán en un condensador para someterse a la separación gas/líquido. El hidrógeno crudo se somete a purificación para eliminar CO, CO₂ y CH₄, etc., y se convierte nuevamente en hidrógeno purificado y vuelve al reactor. El efluente que sale del condensador entra en un sistema de separación, y se separa para obtener agua, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerina, sorbitol y cocatalizador, etc. Los productos tales como etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol pueden obtenerse mediante purificación utilizando tecnología existente (por ejemplo, rectificación). El agua, el sorbitol, la glicerina y el cocatalizador que ya están disueltos en el sistema de reacción se devuelven al reactor para reaccionar en un ciclo.

40 Los efectos beneficiosos de la presente invención son los siguientes:

1. El catalizador de la presente invención es barato, estable y no necesita un soporte.
- 45 2. La presente invención puede usar una solución de azúcar de alta concentración como material inicial, por lo que es bajo el coste de la producción de los dioles, en particular el etilenglicol.
3. El procedimiento de la presente invención proporciona un alto rendimiento de etilenglicol.

50 Descripción de los dibujos adjuntos.

La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático del procedimiento de la presente invención.

55 La figura 2 es un gráfico de la variación del rendimiento de etilenglicol con el tiempo en la forma de realización 2.

Formas particulares de realización

La presente invención se explica adicionalmente a continuación junto con las formas de realización y los dibujos acompañantes.

60 La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático del procedimiento de la presente invención.

Forma de realización 1

65 Preparación de catalizador principal de aleación resistente al ácido:

Con respecto al catalizador principal de aleación resistente a los ácidos de la presente invención, se puede preparar directamente un polvo metálico activo con una superficie específica alta mediante reducción química o deposición electrolítica; alternativamente, se forma una aleación metálica mediante fundición, luego se forma polvo metálico mediante pulverización mecánica o atomización, etc. y, finalmente, se forma un polvo metálico activo mediante un procedimiento convencional de activación de catalizador de níquel Raney. 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, tungsteno, molibdeno y boro o fósforo, respectivamente, se agregan a un horno de fundición; la temperatura se eleva a 1500 - 2000°C, luego se baja la temperatura, y después de una agitación mecánica completa para lograr la uniformidad, se vacía el horno para obtener la aleación de metal. Se utiliza un molino de martillos para pulverizar la aleación metálica en polvo metálico, que luego se sumerge durante 1 a 2 horas en una solución acuosa de hidróxido de sodio al 20% en peso - 25% en peso a 70 - 95°C, para formar un polvo metálico activo con un área superficial específica alta.

Un catalizador principal de aleación resistente al ácido Ni₈₀La₁Sn₃₀Al₅ (lo que indica que la composición de la aleación resistente al ácido es 80 partes de Ni + 1 parte de La + 30 partes de Sn + 5 partes de Al, del mismo modo a continuación), un catalizador principal de aleación resistente al ácido Ni₁₀Sm₅Sn₃Al₉W₇Mo₅, un catalizador principal de aleación resistente al ácido Ni₇₀Ce₁Sn₅₀Al₇W₅Mo₁B₅, un catalizador principal de aleación resistente al ácido Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₅B₁, un catalizador principal de aleación resistente al ácido Ni₁₀Sm₅Sn₁₀Al₉W₉₀, un catalizador principal de aleación resistente al ácido Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₂₀P_{0.01}, y un catalizador principal de aleación resistente al ácido Ni₈₀La₁Ce_{0.5}Sn₃₀Al₅ se preparan por separado.

Forma de realización 2

Se añaden 6 l de agua y 1000 g de catalizador principal de aleación resistente al ácido Ni₈₀La₁Sn₃₀Al₅ a un hervidor de reacción de 10 l mientras se agita. El hervidor de reacción se sella, se pasa hidrógeno durante 5 horas a 1000 l/h a presión atmosférica para reemplazar el aire en el hervidor de reacción, luego la presión de hidrógeno se eleva a 10 MPa y se pasa hidrógeno durante otras 5 horas, la temperatura del hervidor de reacción se eleva a 250°C y comienza la alimentación continua. La composición de suministro es: 50% en peso de glucosa, 2% en peso de tungstato de sodio, 48% en peso de agua, y la densidad de la solución de azúcar es de aproximadamente 1.23 g/cm³; La velocidad de alimentación es de 3 l/h. El tiempo de residencia del azúcar en la tetera de reacción es de 2 horas. Se agrega ácido acético a la caldera de reacción de tal manera que el pH del sistema de reacción es 3.5. El líquido de reacción y el hidrógeno después de la reacción fluyen del hervidor de reacción a través de un filtro a un tanque de condensación; la velocidad de salida del líquido de reacción es de 3 l/h, y el líquido de reacción se descarga desde el fondo del tanque de condensación después del enfriamiento, para dar el efluente. El efluente ingresa a un sistema de separación por rectificación, y se obtienen agua, etilenglicol, propilenglicol, glicerina y sorbitol y tungstato de sodio, respectivamente, y los componentes pesados que no se destilan, incluidos glicerina y sorbitol y tungstato de sodio, se devuelven al sistema de reacción para reaccionar en un ciclo. Se toma una muestra en el fondo del tanque de condensación, y su composición se detecta mediante cromatografía líquida de alto desempeño.

Se puede usar una técnica convencional para la detección de cromatografía líquida de alto rendimiento. La presente invención proporciona los siguientes parámetros experimentales para referencia:

Instrumento: Waters 515 HPLC bomba;

45 Detector: Detector de índice de refracción Water 2414;

Columna de cromatografía: 300 mm x 7.8 mm, Aminex

50 Columna de intercambio iónico HPX-87H;

Fase móvil: solución de ácido sulfúrico 5 mmol/l;

Caudal de fase móvil: 0.6 ml/min;

55 Temperatura de columna: 60°C;

Temperatura del detector: 40°C.

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

65 La figura 2 es un gráfico de la variación del rendimiento de etilenglicol con el tiempo de operación del sistema de reacción. Se puede ver en la figura que el rendimiento de etilenglicol se mantiene sustancialmente en aproximadamente el 70%. Esto indica que el catalizador compuesto de la presente invención puede asegurar que el rendimiento de etilenglicol sea aún estable después de 500 horas de funcionamiento continuo del sistema de reacción.

ES 2 779 549 T3

5 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 68% y el rendimiento de etilenglicol es 38%, el rendimiento de propilenglicol es 27% y el rendimiento de butilenglicol es 3%; el rendimiento de metanol y etanol es del 5%, y otros rendimientos son del 27%.

Forma de realización 3

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

La composición del suministro es: 15% en peso de glucosa, 0.01% en peso de tungstato de amonio, 84.9% en peso de agua, y la densidad de la solución de azúcar es de aproximadamente 1.06 g/cm³.

15 pH del sistema de reacción = 6.

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

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

Forma de realización 4

25 El catalizador principal de aleación resistente a los ácidos es Ni₇₀Ce₁Sn₅₀Al₇W₅Mo₁B₅, y la cantidad añadida es de 500 g.

La cantidad de trióxido de tungsteno añadido es de 100 g.

30 La composición de suministro es: 40% en peso de glucosa, 60% en peso de agua, y la densidad de la solución de azúcar es aproximadamente 1.18 g / cm³.

pH del sistema de reacción = 4.2.

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

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

Forma de realización 5

45 El catalizador principal de aleación resistente al ácido es Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₅B₁, y la cantidad añadida es de 1000 g. La composición de suministro es: 15% en peso de xilosa, 40% en peso de glucosa, 1% en peso de maltosa, 1% en peso de maltotriosa, 1% en peso de fosfotungstato de sodio, 42% en peso de agua y la densidad de la solución de azúcar es de aproximadamente 1.22 g/cm³.

pH del sistema de reacción = 4.8.

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

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

Forma de realización 6

60 El catalizador principal de aleación resistente a los ácidos es Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₅B₁, y la cantidad añadida es de 5000 g.

La composición de suministro es: 50% en peso de xilosa, 0.1% en peso de tungstato de sodio, 49.9% en peso de agua, y la densidad de la solución de azúcar es aproximadamente 1.21 g/cm³.

65 pH del sistema de reacción = 4,8.

ES 2 779 549 T3

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

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

Forma de realización 7

El catalizador principal de aleación resistente al ácido es Ni₁₀Sm₅Sn₁₀Al₉W₉O. y la cantidad añadida es 180g.

La composición de suministro es: 60% en peso de glucosa, 2% en peso de tungstato de sodio, 38% en peso de agua, y la densidad de la solución de azúcar es aproximadamente 1.29 g/cm³.

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 forma de realización 2.

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

Forma de realización 8

El catalizador principal de aleación resistente a los ácidos es Ni₉₀Ce₃Sn₆Al₉W₂₀Mo₂₀P_{0.01}, y la cantidad añadida es de 5 g.

La composición del suministro es: 5% en peso de glucosa, 0.05% en peso de tungstato de sodio, 94.95% en peso de agua, y la densidad de la solución de azúcar es de aproximadamente 1.02 g/cm³.

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 forma de realización 2.

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

Forma de realización 9

El catalizador principal de aleación resistente al ácido es Ni₈₀La₁Ce_{0.5}Sn₃₀Al₅; otras condiciones de funcionamiento son las mismas que en la forma de realización 2.

Los resultados son similares a los de la forma de realización 2.

Forma de realización 10

El catalizador principal de aleación resistente al ácido es Ni₇₀Sm₁Sn₁₀Al₇W₅Mo_{0.5}, y la cantidad añadida es de 1500 g.

La composición de suministro es: 40% en peso de glucosa, 60% en peso de agua, 0.5% en peso de tungstato de sodio, y la densidad de la solución de azúcar es de aproximadamente 1.18 g/cm³.

pH del sistema de reacción = 4.2.

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

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

Claramente, las formas de realización mencionadas anteriormente de la presente invención son meramente ejemplos dados para explicar la presente invención claramente, y de ninguna manera definen las formas de realización de la presente invención. Una persona experta en la técnica podría hacer otros cambios o modificaciones en diferentes

formas sobre la base de la explicación anterior. No es posible enumerar todas las formas de realización aquí exhaustivamente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar un diol, caracterizado porque el procedimiento usa un azúcar e hidrógeno como materiales iniciales, que se ponen en contacto con un catalizador en agua para preparar un diol; el catalizador utilizado es un catalizador compuesto, que consiste en un catalizador principal y un cocatalizador,
- 10 en el cual
- el catalizador principal es una aleación resistente al ácido insoluble en agua que consiste en níquel, uno o más elementos de tierras raras, estaño y aluminio, y opcionalmente i) tungsteno, ii) tungsteno y molibdeno, o iii) tungsteno, molibdeno y boro o fósforo;
- 15 el cocatalizador es una sal soluble de ácido túngstico y/o un compuesto insoluble de tungsteno;
- el diol es etilenglicol; y
- el pH del sistema de reacción es 1 - 7.
- 20 2. El procedimiento para preparar un diol como se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque 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 solubles de seis carbonos.
- 25 3. El procedimiento para preparar un diol como se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque el azúcar reacciona con hidrógeno en forma de una solución acuosa de azúcar, y el material inicial de la solución acuosa de azúcar tiene una concentración de 5 - 60% en peso.
- 30 4. El procedimiento para preparar un diol como se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque la aleación resistente a los ácidos consiste, en partes en peso, de 10 a 90 partes de níquel, de 1 a 5 partes de elemento de tierras raras, de 1 a 60 partes de estaño y 5-9 partes de aluminio y, cuando está presente, 1-90 partes de tungsteno, 0.5-20 partes de molibdeno y 0.01-5 partes de boro o fósforo.
- 35 5. El procedimiento para preparar un diol como se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque la sal de ácido túngstico soluble es uno o más de tungstato de amonio, tungstato de sodio y fosfotungstato de sodio.
- 40 6. El procedimiento para preparar un diol como se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de tungsteno insoluble es trióxido de tungsteno y/o ácido túngstico.
7. El procedimiento para preparar un diol como se reivindica en la reivindicación 3, caracterizado porque el cocatalizador se agrega a la solución de azúcar antes de la adición al reactor, y en el cual la cantidad de cocatalizador soluble utilizado es de 0.01 - 5% en peso de la solución acuosa de azúcar.
- 45 8. El procedimiento para preparar un diol como se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque 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 ≥ 10 min.
9. El procedimiento para preparar un diol como se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción está en modo continuo.
- 50 10. El procedimiento para preparar un diol como se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque el cocatalizador ya disuelto en el sistema de reacción se separa de un producto y luego se recicla.
- 55 11. El procedimiento para preparar un diol como se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción tiene lugar en un reactor de lecho de suspensión.
12. El procedimiento para preparar un diol como se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque el azúcar reacciona con hidrógeno en forma de una solución acuosa de azúcar, y el material inicial de la solución acuosa de azúcar tiene una concentración de 20-50% en peso.
- 60 13. El procedimiento para preparar un diol como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el catalizador principal se selecciona del grupo que consiste en Ni₈₀La₁Sn₃₀Al₅; Ni₁₀Sm₅Sn₃Al₉W₇₀Mo₅; Ni₇₀Ce₁Sn₅₀Al₇W₅Mo₁B₅; Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₅B₁; Ni₁₀Sm₅Sn₁₀Al₉W₉₀; Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₂₀P_{0.01} y Ni₈₀La₁Ce_{0.5}Sn₃₀Al₅.

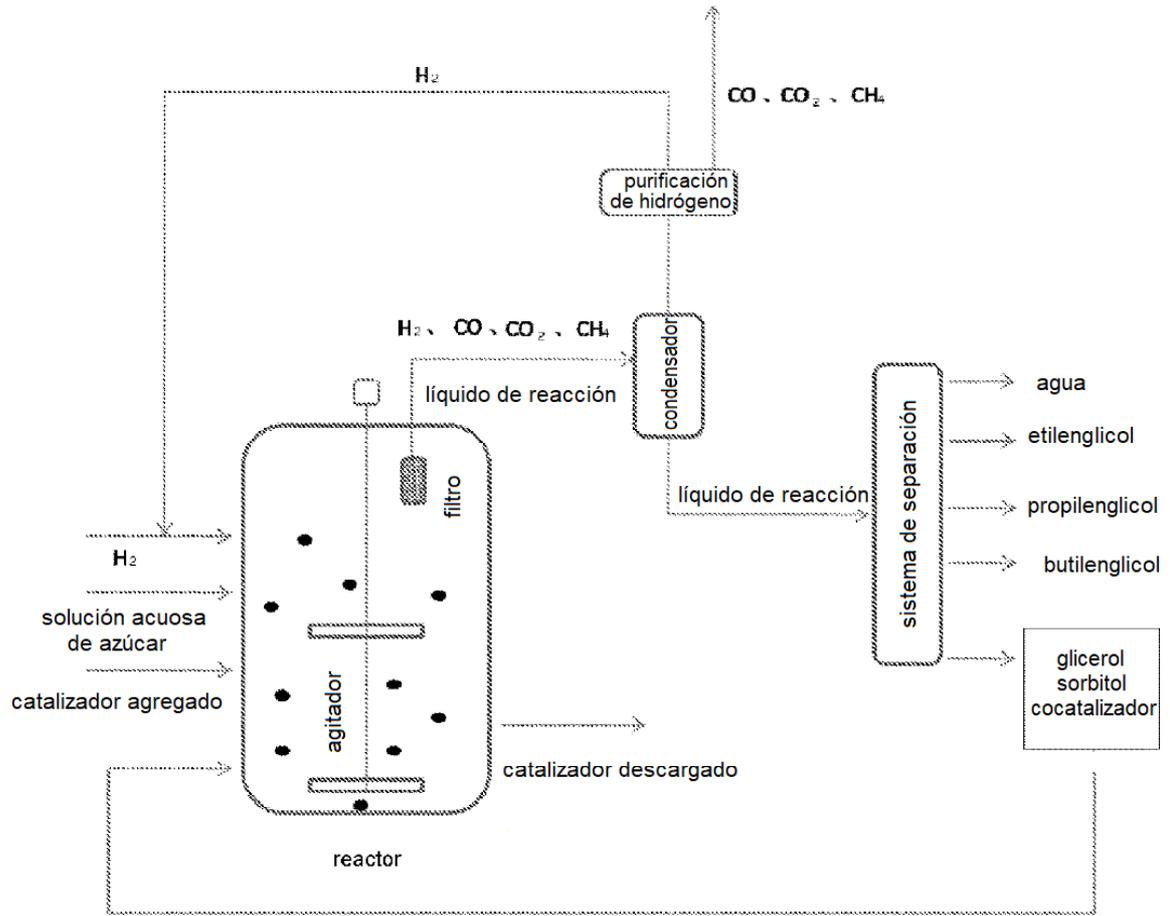


Fig. 1

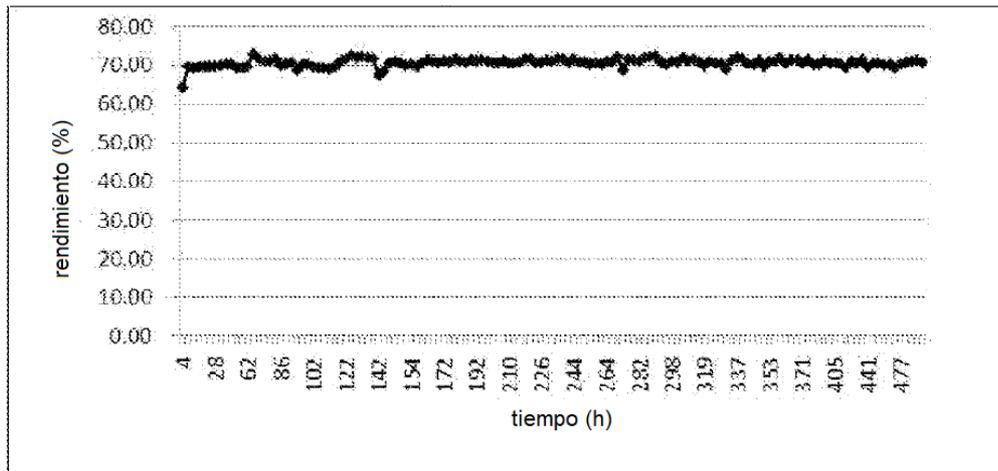


Fig. 2