

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 367**

51 Int. Cl.:

C07C 31/20 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 23/883 (2006.01)
B01J 23/888 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07C 29/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2008 E 08877495 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2338867**

54 Título: **Un proceso para preparar etilenglicol usando celulosa**

30 Prioridad:

24.10.2008 CN 200810228257

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

11.03.2014

73 Titular/es:

**DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS,
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES (100.0%)
No. 457 Zhongshan Road Dalian
Liaoning 116023, CN**

72 Inventor/es:

**ZHANG, TAO;
ZHENG, MINGYUAN;
JI, NA;
WANG, AIQIN;
SHU, YUYING;
WANG, HUI;
WANG, XIAODONG y
CHEN, JINGGUANG**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 447 367 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

Un proceso para preparar etilenglicol usando celulosa

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método de preparación de etilenglicol a partir de celulosa, y más particularmente a un proceso de reacción que comprende la degradación catalítica y reacciones de hidrogenación.

10 **Descripción de la técnica relacionada**

15 Etilenglicol es un combustible líquido, y también es una alimentación importante en la síntesis de poliéster. Por ejemplo, etilenglicol se puede usar para sintetizar poli(terefatato de etileno) (PET), y poli(naftalato de etileno) (PEN); también se puede usar etilenglicol en agentes anticongelantes, lubricantes, plastificantes o tensioactivos, etc. De este modo, etilenglicol tiene una variedad de aplicaciones.

20 Actualmente, los procesos industriales para producir etilenglicol son recursos que consumen petróleo como materia prima, en los que se produce etilenglicol por medio de la oxidación de etileno para formar epoxietano, y posteriormente la hidratación del mismo para obtener etilenglicol. (Bibliografía 1: CUI Xiao-ming, the overview of the production development of ethylene glycol, Chemical Industry, 2007, 25 (4), 15-21. Bibliografía 2: Process for preparing ethanediol by catalyzing epoxyethane hydration, N^o. de Patente CN1463960-A; N^o. de Patente CN1204103-C). El método convencional para la producción de etilenglicol está basado en fuentes de petróleo no renovables, e implica procesos de oxidación o epoxidación, lo que comprende complicadas etapas de reacción, de manera que el procedimiento de preparación de etilenglicol es de eficacia baja, conteniendo una elevada cantidad de productos secundarios no deseados, consumiendo mucha energía y provocando contaminación importante.

30 Por tanto, el hecho de encontrar materiales renovables para producir etilenglicol es capaz de reducir la dependencia del petróleo, para crear un proceso de fabricación respetuoso desde el punto de vista ecológico. Actualmente, las investigaciones para convertir la biomasa en etilenglicol se centran en su mayoría en almidón, glucosa, sacarosa y alcoholes de azúcar, tales como hexitoles, como materias primas para la conversión a partir de los mismos. (Bibliografía 3: Process for the preparation of lower polyhydric alcohols, N^o. de Patente US 5107018, Bibliografía 4: Preparation of lower polyhydric alcohols, N^o. Patente US5210335). No obstante, las materias primas anteriormente mencionadas para la conversión de etilenglicol son alimentos normalmente básicos para personas, de manera que el uso de los mismos para la producción de etilenglicol se enfrenta al dilema de la supervivencia y el desarrollo de la humanidad. La celulosa es el recurso renovable más abundante, presenta recursos ricos, tales como la paja procedente de la producción agrícola o residuos procedentes de silvicultura, etc, que tienen bajo coste para su uso como materia prima en la conversión de biomasa. El uso de celulosa para sintetizar etilenglicol no solo constituye un nuevo proceso de síntesis para lograr bajo coste, sino también para obtener el producto de alto valor de etilenglicol. Además, la celulosa no puede ser digerida por el ser humano, de manera que el uso de celulosa como materia prima para la producción de etilenglicol no afecta la seguridad alimentaria y no reduce la producción de alimentos para la humanidad. Además, la celulosa se forma por medio de condensación de un enlace glucosídico de unidades de glucosa que contienen un gran número de hidroxilos. Esos hidroxilos se conservan plenamente durante el proceso de conversión de la celulosa en etilenglicol, lo que hace que el proceso de conversión tenga una rentabilidad atómica muy elevada. Por tanto, el proceso de conversión de celulosa en etilenglicol tiene ventajas suficientes con respecto a la mayoría de los procesos existentes de preparación de etilenglicol.

50 Aunque existen un número de ventajas de la producción de polioles a partir de celulosa, la celulosa contiene una gran cantidad de enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares, de manera que la estructura de la celulosa es muy robusta. Por tanto, normalmente en primer lugar se hidroliza la celulosa para reducir los azúcares por medio de ácidos, y posteriormente se convierte de manera adicional la glucosa obtenida para otros usos. El proceso completo no solo se complica, sino que también genera cuestiones de contaminación ambiental. (Bibliografía 4: Two stage hydrogenolysis of carbohydrate to glycols using sulfide modified ruthenium catalyst in second stage, N^o. de Patente US4476331). La presente invención proporciona un proceso de reacción, que usa agua, el disolvente más respetuoso con el medio ambiente, como medio de reacción, y que no tiene necesidad de adición de ácido o base, y es capaz de completarse por medio de una etapa con el fin de lograr un elevado rendimiento de etilenglicol a partir de celulosa.

60 Na Ji y col., Angew. Chem. Int. Ed. 47(44), 8510-8511 (2008) también muestran la conversión directa de celulosa en etilenglicol por medio de hidrogenación. Su catalizador favorable es carburo de tungsteno favorecido con níquel sobre carbono activado, preparado por medio de hidrogenación de un compuesto precursor de tungsteno en presencia de níquel.

Sumario de la Presente Invención

65 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método de preparación de etilenglicol a partir de celulosa, que comprende una etapa de hidrogenación catalítica de celulosa para dar etilenglicol con un elevado rendimiento y

elevada selectividad.

Por consiguiente, con el fin de lograr el objetivo anterior, la presente invención proporciona un método de preparación de etilenglicol a partir de celulosa, en el que se usa celulosa como alimentación. Se añade un catalizador a la celulosa, en el que el catalizador comprende dos tipos de componentes activos, descritos como un primer grupo activo y un segundo grupo activo. Un primer componente activo del primer grupo activo es uno o más metales seleccionados entre metales de transición del grupo 8, 9 o 10, que consiste en hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, iridio y platino. Un segundo componente activo del segundo grupo activo es uno o más materiales seleccionados entre el grupo que consiste en molibdeno metálico, tungsteno metálico, carburos de molibdeno, nitruros de molibdeno, fosfuro de molibdeno, carburos de tungsteno y nitruros de tungsteno. La reacción se lleva a cabo en un reactor discontinuo sellado, en el que los reaccionantes se agitan con el mismo. El hidrógeno introducido en el reactor a temperatura ambiente tiene una presión inicial de 1 a 12 MPa, la temperatura de reacción es de 120-300 °C, y el tiempo de reacción no es menor de 5 minutos. La proporción en peso del segundo componente activo con respecto al primer componente activo está dentro del intervalo de 0,02 a 1600. Si el segundo componente activo es carburo de tungsteno, el primer y el segundo componentes activos se mezclan de forma mecánica.

Los componentes activos pueden estar sobre un soporte de una o más composiciones seleccionadas entre el grupo que consiste en carbono activo, óxido de aluminio, zirconia, óxido de cinc y dióxido de titanio. La carga de metal del primer componente activo puede ser de aproximadamente 0,05-50 % en peso, y la carga de metal del segundo componente activo puede ser de aproximadamente 1-80 % en peso. O, los catalizadores son catalizadores de cadena principal metálica sin soportes, tales como níquel Raney, en los que la estructura del catalizador está formada por componentes activos.

La proporción en masa de celulosa con respecto a agua puede ser de 1:200-1:4. La proporción en masa de celulosa con respecto a catalizador puede ser de 1:1-30:1.

Las reacciones de cada una de las realizaciones de la presente invención se llevan a cabo en un reactor a presión elevada. La reacción se puede llevar a cabo en un reactor con un diseño mejor optimizado para lograr una mejora transferencia de masa entre la celulosa, hidrógeno, y catalizador, con el fin de obtener un mejor resultado de reacción.

La presente invención tiene las siguientes ventajas.

1. El uso de celulosa como alimentación, en el que la celulosa tiene la producción más grande entre la biomasa en los recursos naturales, de manera que la celulosa tiene recursos muy amplios, tales como madera, algodón, paja sobrante procedente de la producción agrícola, para minimizar los costes de material y fabricación. Actualmente, la mayoría de las industrias usan etileno obtenido a partir de petróleo como materia prima para sintetizar etilenglicol. El método de la presente invención consume recursos energéticos que no son fósiles, sino que usa celulosa procedente de recursos renovables, para cumplir los requisitos de desarrollo sostenible.

2. En comparación con otros procesos que usan biomasa como materia prima para sintetizar etilenglicol, tales como el uso de almidón, glucosa y fructosa como materias de alimentación para la conversión en etilenglicol, la presente invención usa celulosa, que no es una fuente de alimentos para el ser humano, de manera que la presente invención minimiza la preocupación sobre el impacto en la seguridad alimentaria de seres humanos.

3. El método es simple, y no requiere la hidrólisis ácida de la celulosa, de manera que el proceso es capaz de completarse por medio de una conversión de una etapa de celulosa con el fin de lograr el elevado rendimiento de etilenglicol.

4. Una vez que la celulosa ha sido catalizada para su degradación, los hidroxilos se reservan completamente durante el proceso de conversión de celulosa para dar lugar a etilenglicol, lo que hace que el proceso de conversión tenga una rentabilidad atómica muy elevada.

5. La reacción se lleva a cabo en condiciones hidrotérmicas, en las que la conversión de celulosa que comprende reacciones de degradación catalítica e hidrogenación es respetuosa con el medio ambiente. Se usa agua como medio de reacción, en el que no se requiere la adición de ácido o base orgánica alguna, de manera que el método de la presente invención soluciona la contaminación procedente del proceso de degradación convencional de celulosa, con el fin de minimizar la contaminación ambiental.

6. El proceso de reacción tiene un rendimiento elevado y elevada selectividad del producto diana, en el que el rendimiento de etilenglicol puede ser de aproximadamente un 70 %, de manera que el método tiene un gran potencial de aplicaciones en el futuro.

Además, la presente invención comprende un método para producir etilenglicol a partir de celulosa con un rendimiento elevado y elevada selectividad. En comparación con el proceso existente que usa etileno como materia

prima para la síntesis de etilenglicol, el proceso de la presente invención que usa un recurso renovable como alimentación, es respetuoso con el medio ambiente y tiene elevada rentabilidad atómica.

Descripción Detallada de la Realización Preferida

- 5 El Ejemplo 1 es la preparación de un catalizador de tungsteno metálico.
- Se impregnó un soporte de carbono activo con una disolución de metatungstato de amonio (0,4 g/mol de concentración en masa) y posteriormente se secó a 120 °C durante 12 horas. Se redujo la muestra seca a 700 °C en flujo de hidrógeno durante una hora. Se obtuvo un catalizador de tungsteno metálico (30 % en peso de carga de tungsteno).
- 10 El Ejemplo 2 es la preparación de un catalizador de tungsteno y níquel metálicos.
- Se sumergió el catalizador anterior de tungsteno en una disolución de nitrato de níquel, y posteriormente se secó a 120 °C. Se redujo la muestra resultante a 400 °C en un flujo de hidrógeno durante 2 horas para obtener un catalizador de Ni-W/AC (15 % de Ni-25 % de W).
- 15 El Ejemplo 3 es la preparación de un catalizador de tungsteno y platino metálicos.
- Se impregnó un soporte de sílice con una disolución de metatungstato de amonio (0,2 g/ml de concentración en masa) y posteriormente se secó a 120 °C durante 12 horas. Se redujo la muestra resultante a 700 °C durante una hora con un flujo de hidrógeno. Se obtuvo W/SiO₂ (15 % en peso de carga de tungsteno). Se impregnó W/SiO₂ con una disolución de H₂PtCl₄ y se secó a 120 °C. Posteriormente, se redujo la muestra seca a 350 °C durante 2 horas en un flujo de hidrógeno. El catalizador obtenido se indicó como Pt-W/SiO₂ (0,5 % de Pt-15 % de W).
- 20 El Ejemplo 4 es la preparación de un catalizador de carburo de tungsteno.
- Se impregnó un soporte de carbono activado con una disolución de metatungstato de amonio (0,4 g/mol de concentración en masa) y posteriormente se secó a 120 °C durante 12 horas. Se redujo la muestra seca a 800 °C durante una hora en un flujo de hidrógeno para la reacción carbotérmica con el fin de obtener un catalizador de carburo de tungsteno W₂C/AC (30 % de carga de tungsteno).
- 30 El Ejemplo 5 es la preparación de un catalizador de nitruro de tungsteno.
- Se impregnó carbono activado con una disolución de metatungstato de amonio (0,2 g/ml de concentración en masa) y posteriormente se secó a 120 °C durante 12 horas. Se calentó la muestra a 700 °C durante una hora en un flujo de NH₃ para obtener W₂N/AC que contenía 15 % en peso de tungsteno.
- 35 El Ejemplo 6 es la preparación de un catalizador de níquel y nitruro de tungsteno.
- Se impregnó carbono activado con disoluciones mixtas de molibdato de amonio y nitrato de níquel (proporción en masa de Mo/Ni 1:1, concentración en masa de molibdato de amonio 0,2 g/ml) y posteriormente se secó a 120 °C durante 12 horas. Se calentó la muestra seca a 700 °C durante una hora en un flujo de NH₃ para obtener un catalizador de Ni-W₂N/AC (15 % en peso de Ni-15 % en peso de W).
- 40 El Ejemplo 7 es la preparación de un catalizador de nitruro de molibdeno.
- Se impregnó carbono activado con una disolución de molibdato de amonio (0,3 g/ml de concentración en masa) y posteriormente se secó a 120 °C durante 12 horas. Se calentó la muestra seca a 700 °C durante una hora en un flujo de NH₃ para obtener un catalizador de Mo₂N/AC que contenía 15 % en peso de Mo.
- 50 El Ejemplo 8 es la preparación de un catalizador de nitruro de molibdeno y níquel.
- Se impregnó carbono activado con disoluciones mixtas de molibdato de amonio y nitrato de níquel (proporción en masa de Mo/Ni de 1:1, concentración en masa de molibdato de amonio de 0,27 g/ml) y posteriormente se secó a 120 °C durante 12 horas. Se calentó la muestra seca a 700 °C durante una hora en un flujo de NH₃ para obtener un catalizador de Ni-Mo₂N/AC (15 % en peso de Ni-15 % en peso de Mo).
- 55 El Ejemplo 9 es una preparación de catalizador de fosfuro de molibdeno.
- Se impregnó un soporte de TiO₂ con disoluciones mixtas de molibdato de amonio y fosfato de diamonio (proporción en moles Mo/P 1:1,2) y posteriormente se secó a 120 °C durante 12 horas. Se redujo la muestra seca a 650 °C durante 2 horas en un flujo de hidrógeno para obtener un catalizador de MoP/TiO₂, que contiene 16 % en peso de Mo.
- 60
- 65

El Ejemplo 10 es una preparación de catalizador de fosforo de molibdeno y rutenio.

5 Se impregnó un soporte de TiO₂ con disoluciones mixtas de molibdato de amonio, fosfato de diamonio, y tricloruro de rutenio (proporción molar de Mo/P de 1:1,2, y proporción en peso de Mo/Ru de 8:1) y posteriormente se secó a 120 °C durante 12 horas. Se redujo la muestra seca a 650 °C durante 2 horas en un flujo de hidrógeno para obtener un catalizador de Ru-MoP/TiO₂, que contiene 16 % en peso de Mo y 2 % en peso de Ru.

El Ejemplo 11 es un experimento de conversión catalítica de celulosa.

10 Se llevó a cabo la conversión catalítica de celulosa en un reactor sellado de alta presión (200 ml) normalmente a 5 MPa de presión de H₂ (medido a temperatura ambiente) y 240 °C durante 30 minutos. Para cada reacción, se introdujeron 1,0 g de celulosa, 0,3 g de catalizador y 100 ml de agua en el reactor y se agitó. Tras la reacción, se analizaron los productos de fase líquida por medio de cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) y detector de índice de refracción (IR). Se determinaron las conversiones de celulosa por medio del cambio de peso antes y después de la reacción. Se calculó el rendimiento de los polioles por medio de la ecuación: (%) = (peso de poliol en los productos) / (peso de celulosa colocado en el reactor) x 100 %. La tasa de rendimiento de producción únicamente calcula los productos diana, que son etilenglicol y hexitoles (incluyendo sorbitol y manitol). Otros productos líquidos que comprenden propilen glicol, eritritol, etanol y componentes desconocidos, y productos de gas, tales como CO₂, CH₄ y C₂H₆ no están incluidos en el rendimiento.

20 Ejemplo 12: Resultados de la conversión catalítica de celulosa con respecto a varios catalizadores metálicos y bimetálicos (Tabla 1). Las condiciones de reacción son las mismas que en el ejemplo 11 anterior.

Tabla 1

Catalizador	% de conversión de celulosa	% de rendimiento de etilenglicol	% de rendimiento de alcohol hexahídrico	Otros % de rendimiento
W/AC (30 % W)	100	5	2	93
Ni-W/AC (15 % de Ni-25 % de W)	100	69	7	24
Pt-W/AC (0,5 % de Pt-75 % deW)	100	68	12	20
Pt-W/AC (0,5 % de Pt-15 % de W)	100	60	8	32
Ru-W/AC (0,5 % de Ru-15 % de W)	100	57	12	31
Mo-Ni/Al ₂ O ₃ (15 % de Mo-15 % de Ni)	67	34	3	30
Pt/AC (1 % de Pt)	62	9	7	46
Ni/AC (20 % de Ni)	71	11	6	54
Ru/AC (2 % de Ru)	55	12	10	33

25 Como puede observarse a partir de la Tabla 1, para los catalizadores que tienen tungsteno individual o los metales del grupo 8, 9 y 10, tales como Ni, Pt o y Ru, los rendimientos de etilenglicol son relativamente menores. No obstante, cuando el catalizador bimetálico comprende un componente de hidrogenación catalítica y tungsteno, el rendimiento de etilenglicol aumenta significativamente, de manera que el catalizador bimetálico muestra su rendimiento catalítico elevado. Por ejemplo, en la reacción que aplica el catalizador de Ni-W, es posible obtener el rendimiento de 69 % de etilenglicol.

30 Ejemplo 13: La Tabla 2 muestra los resultados de conversión de celulosa sobre catalizadores de carburo de molibdeno, en los que las condiciones de reacción son las mismas que en el ejemplo 11 descrito anteriormente.

Tabla 2

Catalizador	% de conversión de celulosa	% de rendimiento de etilenglicol	% de rendimiento de alcohol hexahídrico	Otros % de rendimiento
Mo ₂ C/AC (30 % de Mo)	45	5	2	38
Pt-Mo ₂ C/AC (2 % de Pt-30 % de Mo)	48	32	3	13

40 Como puede observarse a partir de los resultados de la Tabla 2, cuando el catalizador comprende los componentes activos de hidrogenación de Pt y carburo de molibdeno, el etilenglicol tiene un rendimiento significativamente más elevado que el uso de catalizador de únicamente carburo de molibdeno.

Ejemplo 14: La Tabla 3 muestra los resultados de la conversión de celulosa sobre catalizadores de nitruros y catalizadores de fosforo, en los que las condiciones de reacción son las mismas que en el Ejemplo 11.

Tabla 3

Catalizador	% de conversión de celulosa	% de rendimiento de etilenglicol	% de rendimiento de alcohol hexahídrico	Otros % de rendimiento
W ₂ /NAC (15 % de W)	95	12	8	75
W ₂ N-Ni/AC (15 % de W+15 % de Ni)	100	54	12	34
Mo ₂ N/AC (15 % de Mo)	65	6	3	56
Mo ₂ N-Ni/AC (15 % de Mo-15 % de Ni)	84	48	6	50
MoP/TiO ₂ (16 % de Mo)	69	4	2	63
MoP-Ru/TiO ₂ (16 % de Mo - 2% de Ru)	76	31	9	26

5 Por consiguiente, cuando los catalizadores de nitruro de molibdeno, fosforo y nitruro de tungsteno contienen metales del grupo (8, 9, 10), se pueden obtener más rendimientos elevados de etilenglicol.

10 Ejemplo 15: La Tabla 14 muestra los resultados de la conversión de celulosa sobre los catalizadores combinados. Se mezcló físicamente el catalizador de carburo de tungsteno, tungsteno metálico, o molibdeno metálico con los catalizadores metálicos del grupo (8, 9, 10) con una proporción en peso de 1 a 1, y se sometieron a ensayo en la reacción. Los resultados de la conversión de celulosa se muestran en la Tabla 4. Las condiciones de reacción son las mismas que en el Ejemplo 11.

Tabla 4

Catalizador	% de conversión de celulosa	% de rendimiento de etilenglicol	% de rendimiento de alcohol hexahídrico	Otros % de rendimiento
W/AC (60 % de W) + Pt/AC (1 % de Pt)	100	55	6	39
W/AC (60 % de W)	100	3	2	95
Pt/AC (1 % de Pt)	62	9	7	46
W ₂ C/AC (30 % de W) + Ru/SiO ₂ (5 % de Ru)	100	46	8	46
Ru/SiO ₂ (5 % de Ru)	75	12	10	53
W ₂ C/AC (30 % de W)	95	18	5	72
W ₂ C/AC (30 % de W) + Ni/AC (20 % de Ni)	100	43	2	56
Ni/AC (20 % de Ni)	65	13	8	44
Ni Raney + W/AC (30 % de W)	100	53	7	39
Ni Raney	25	4	1	20
Mo/Al ₂ O ₃ (10 % de Mo + Pt/ZrO ₂ (3 % de Pt)	72	32	6	34

20 Como se puede observar a partir de los resultados que se muestran en la Tabla 4, cuando se mezclan mecánicamente catalizadores de carburo de tungsteno, tungsteno metálico y molibdeno con catalizadores metálicos del grupo (8, 9, 10), se obtuvo etilenglicol con rendimientos más elevados en comparación con los catalizadores que tienen un componente activo individual. La combinación de un catalizador de cadena principal tal como una esponja de Ni y W también puede conducir a un elevado rendimiento de etilenglicol.

25 Ejemplo 16: La Tabla 5 muestra los resultados de conversión de celulosa sobre Ni-W/AC (15 % de Ni-25 % de W) como función del tiempo de reacción. Exceptuando el tiempo de reacción que es diferente, todas las otras condiciones son las mismas que en el ejemplo 11.

Tabla 5

Tiempo de reacción	% de conversión de celulosa	% de rendimiento de etilenglicol	% de rendimiento de alcohol hexahídrico	Otros % de rendimiento
10 min	59	29	2	28
30 min	100	69	7	24
3 h	100	51	11	38

5 h	100	24	8	68
24 h	100	19	10	71

Como puede observarse a partir de los resultados de la Tabla 5, el catalizador de níquel-tungsteno tiene buenos rendimientos de etilenglicol en un determinado tiempo de reacción. El tiempo de reacción preferido es de 30 minutos a 3 horas.

5 Ejemplo 17: La Tabla 6 muestra los resultados de la conversión de celulosa sobre Ni-W/AC (15 de Ni-25 % de W) como función de las temperaturas de reacción. Exceptuando que la temperatura de reacción es diferente, las otras condiciones son las mismas que en el Ejemplo 11.

10

Tabla 6

Temperatura de reacción (°C)	% de conversión de celulosa	% de rendimiento de etilenglicol	% de rendimiento de alcohol hexahídrico	Otros % de rendimiento
130	21	9	3	9
220	81	39	6	36
240	100	69	7	24
250	100	53	6	41
270	100	16	5	79

De acuerdo con la Tabla 6, el catalizador de níquel-carburo de tungsteno añadido al sistema de reacción de la presente invención para convertir celulosa es capaz de obtener un rendimiento elevado de etilenglicol. La temperatura de reacción preferida está dentro del intervalo de 220-250 °C.

15 Ejemplo 18: La influencia de las presiones de reacción sobre la conversión de celulosa. La Tabla 7 lista los resultados de la conversión de celulosa sobre un catalizador de Ni-W/AC (15 % de Ni-25 % de W) con diferentes presiones de reacción. Exceptuando las presiones de reacción, todas las otras condiciones son las mismas que en el Ejemplo 11.

20

Tabla 7

Presión de hidrógeno (MPa)	% de conversión de celulosa	% de rendimiento de etilenglicol	% de rendimiento de alcohol hexahídrico	Otros % de rendimiento
2	33	8	4	21
3	89	36	5	48
5	100	69	7	24
6	100	56	8	36
7	100	53	6	41
12	100	33	4	63

De acuerdo con la Tabla 7, el catalizador de níquel-carburo de tungsteno del sistema de reacción de la presente invención para convertir celulosa es capaz de obtener un elevado rendimiento de etilenglicol con varias presiones de hidrógeno. La presión de reacción está entre 3 MPa y 7 MPa.

25 De este modo, se puede observar que los objetivos de la presente invención se logran de manera completa y eficaz. Se han mostrado y descrito las realizaciones con fines de ilustración de los principios funcionales y estructurales de la presente invención.

30

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de etilenglicol a partir de celulosa, que comprende las etapas de:

- 5 proporcionar dicha celulosa en forma de materia de prima de reacción;
hidrogenar catalíticamente dicha celulosa con agua en un reactor de alta presión sellado; en el que un catalizador, que se añade para catalizar dicha celulosa, comprende dos tipos de componentes activos, adscritos a un primer grupo activo y a un segundo grupo activo, en donde un primer componente activo de dicho primer grupo activo es uno o más metales seleccionados entre el grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, iridio y platino del grupo 8, 9 o 10 de los metales de transición, en donde un segundo componente activo del segundo grupo activo es uno o más materiales seleccionado entre el grupo que consiste en molibdeno en estado metálico, tungsteno en estado metálico, carburos de molibdeno, nitruros de molibdeno, fosfuros de molibdeno, carburos de tungsteno, nitruros de tungsteno y fosfuros de tungsteno; y
- 10 agitar dicha celulosa en dicho reactor de alta presión sellado, en el que un gas de hidrógeno dentro de dicho reactor a temperatura ambiente tiene una presión inicial dentro del intervalo de 1 a 12 MPa, en el que la temperatura de reacción está dentro del intervalo de 120 a 300 °C, en el que el tiempo de reacción es igual o superior a 5 minutos;
- 15 en el que una proporción en peso de dicho segundo componente activo de dicho segundo grupo activo con respecto a dicho primer componente activo de dicho primer grupo activo está dentro del intervalo de 0,02 a 1600; con la condición de que cuando dicho segundo componente activo es carburo de tungsteno, dicho primer componente activo se mezcla mecánicamente con dicho segundo componente activo.
- 20
2. El método que se describe en la reivindicación 1, en el que dicho catalizador es un catalizador sobre soporte que incluye un soporte sobre el cual se colocan dichos componentes activos, en el que dicho soporte es una o más composiciones seleccionadas entre el grupo que consiste en carbono activado, alúmina, sílice, zirconia, óxido de cinc y dióxido de titanio, y en el que el contenido metálico de dicho primer componente activo de dicho primer grupo activo es del 0,05 al 50 % en peso, y el contenido metálico de dicho segundo componente activo de dicho segundo grupo activo es del 1 al 80 % en peso.
- 25
3. El método que se describe en la reivindicación 2, en el que dicho contenido metálico de dicho primer componente activo de dicho primer grupo activo es del 1 al 30 % en peso, y el contenido metálico de dicho segundo componente activo de dicho segundo grupo activo es del 10 al 60 % en peso.
- 30
4. El método que se describe en la reivindicación 1, en el que dicho catalizador es del tipo que no está sobre soporte, en el que la estructura de un catalizador de cadena principal metálica está formada por dichos grupos activos.
- 35
5. El método que se describe en la reivindicación 1, en el que dicho primer componente activo se mezcla mecánicamente con dicho segundo componente activo, en donde dicho segundo componente activo es carburo de tungsteno.
- 40
6. El método que se describe en cualquier reivindicación anterior, en el que una proporción en masa de dicha celulosa de dicha materia prima con respecto al agua es de 1:200 a 1:4, en el que la proporción en masa de dicha celulosa con respecto a dicho catalizador es de 1:1 a 30:1.
- 45
7. El método que se describe en la reivindicación 1, en el que dicha temperatura de reacción está dentro del intervalo de 220 a 250 °C.
- 50
8. El método de la reivindicación 1 o de la reivindicación 7, en el que dicho gas de hidrógeno dentro de dicho reactor a temperatura ambiente tiene una presión inicial de 3 a 7 MPa.
9. El método de la reivindicación 1, 7 u 8, en el que dicho tiempo de reacción es de 30 minutos a 3 horas.
10. El método que se describe en la reivindicación 1, en el que la proporción en peso de dicho segundo componente activo con respecto a dicho primer componente activo está dentro del intervalo de 0,3 a 60 veces.
- 55