

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 507 578**

51 Int. Cl.:

C07C 29/00	(2006.01) B01J 21/06	(2006.01)
C07C 31/20	(2006.01) B01J 21/08	(2006.01)
B01J 23/652	(2006.01) B01J 21/18	(2006.01)
B01J 23/85	(2006.01) B01J 27/19	(2006.01)
B01J 23/882	(2006.01) B01J 27/22	(2006.01)
B01J 23/883	(2006.01) B01J 27/24	(2006.01)
B01J 23/888	(2006.01)	
B01J 37/02	(2006.01)	
B01J 37/18	(2006.01)	
B01J 21/04	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2009 E 09828605 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2351725**

54 Título: **Un método para preparar etilenglicol a partir de un compuesto polihidroxi**

30 Prioridad:

26.11.2008 CN 200810229065

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

15.10.2014

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;
WANG, AIQIN;
JI, NA;
PANG, JIFENG;
TAI, ZHIJUN;
ZHOU, LIKUN;
CHEN, JINGGUANG y
WANG, XIAODONG**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 507 578 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 método para preparar etilenglicol a partir de un compuesto polihidroxi

5 **Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a un método para producir etilenglicol y, más particularmente, a un método para producir etilenglicol a partir de compuestos polihidroxi en condiciones hidrotérmicas.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 Los métodos convencionales para la producción de etilenglicol implican materias primas de petróleo. Por ejemplo, se somete etileno a epoxidación para dar lugar a óxido de etileno que se hidrata para dar lugar a etilenglicol. El petróleo es un recurso no renovable y estos métodos incluyen una etapa de oxidación selectiva o epoxidación, que aumenta la dificultad técnica del proceso. Además, los métodos convencionales tienen una baja eficacia y un elevado consumo de material, pueden producir contaminación grave, y producen una gran cantidad de sub-productos.

20 La producción de etilenglicol con materias primas renovables puede reducir la dependencia humana de los materiales fósiles y va destinada a lograr un desarrollo sostenible en términos por un lado de medio ambiente y por otro, de rentabilidad.

25 Los compuestos polihidroxi, tal como almidón, hemicelulosa, glucosa, sacarosa, fructosa y fructano, son muy comunes en cuanto a naturaleza y sus rendimientos se encuentran en aumento con el desarrollo de las tecnologías agrícolas. La producción de etilenglicol usando compuestos polihidroxi no solo reduce la dependencia humana de los materiales fósiles, sino que también mejora el valor añadido de los productos agrícolas. Los métodos para la producción de etilenglicol a partir de celulosa y sacarosa se describen en la técnica anterior (Angew. Chem. Int. Ed. 2008, vol. 47, Nº 44; el documento EP 2338867A1; US5107018A; Ind. & Eng. Chem. Res. 2005, vol. 44, Nº 5).

30 Los métodos convencionales para la producción de etilenglicol a partir de compuestos polihidroxi incluyen las etapas de: (a) gelatinizar, licuar y sacarificar almidón para dar lugar a glucosa; (b) hidrotreatar la glucosa con rutenio o níquel como catalizador para dar lugar a sorbitol; y (c) degradar el sorbitol por medio de hidrogenólisis en condiciones de temperatura elevada y presión elevada para dar lugar a una mezcla que principalmente incluye propilenglicol, glicerol y etilenglicol. Los rendimientos de etilenglicol están entre un 10 % y un 30 % y los métodos de preparación son complejos.

Sumario de la invención

40 A la vista de los problemas descritos anteriormente, un objetivo de la invención es proporcionar un método para producir etilenglicol a partir de un compuesto polihidroxi con elevado rendimiento y con elevada selectividad. El compuesto polihidroxi, es uno o más de almidón, glucosa, fructosa y fructano. Se degrada por medio de hidrogenación catalítica de una etapa para dar lugar a etilenglicol.

45 Para lograr el objetivo anterior, de acuerdo con una realización de la invención, se proporciona un método para producir etilenglicol, que comprende: (a) añadir un compuesto polihidroxi y agua a un reactor sellado de alta presión, (b) introducir hidrógeno en el reactor, y (c) permitir que el compuesto polihidroxi reaccione en presencia de un catalizador mientras se agita la mezcla de reacción; comprendiendo el catalizador un primer ingrediente activo y un segundo ingrediente activo, comprendiendo el primer ingrediente activo uno o más metales de transición del Grupo 8, 9 o 10 (tabla periódica convencional, sistema IUPAC) seleccionado entre hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, iridio y platino o una de sus mezclas o aleaciones; comprendiendo el segundo ingrediente activo un estado metálico de molibdeno y/o tungsteno, o uno de sus carburos, nitruros, o fosfitos; siendo la presión inicial de hidrógeno en el interior entre 1 y 12 MPa a temperatura ambiente, siendo la temperatura de reacción entre 120 y 300 °C, y siendo el tiempo de reacción no menor de 5 minutos.

55 En una clase de esta realización, la presión inicial de hidrógeno en el reactor está entre 3 y 7 MPa a temperatura ambiente, la temperatura de reacción está entre 180 y 250 °C, y el tiempo de reacción está entre 30 y 180 minutos.

60 En una clase de esta realización, la proporción en peso del segundo ingrediente activo con respecto al primer ingrediente está entre 0,02 y 1600 y en particular entre 0,3 y 60.

65 En una clase de esta realización, el primer y segundo ingrediente activo son transportados por un vehículo que comprende carbono activado, alúmina, sílice, carburo de silicio, circonia, óxido de cinc, dióxido de titanio y/o una de sus mezclas y/o de sus materiales compuestos.

En una clase de esta realización, el componente metálico del primer ingrediente activo representa entre un 0,05 y un 50 % en peso del catalizador, y en particular entre un 1 y un 30 % en peso.

5 En una clase de esta realización, el componente de metal del segundo ingrediente activo representa entre un 1 y un 80 % en peso del catalizador, y en particular entre un 10 y un 60 % en peso.

En una clase de esta realización, el catalizador no se encuentra sobre un soporte y uno de sus ingredientes activos funciona como un catalizador estructural, por ejemplo, níquel Raney.

10 En una clase de esta realización, la proporción en peso de compuesto polihidroxi con respecto a agua está entre 1:200 y 1:4.

15 En una clase de esta realización, la proporción en peso de compuesto polihidroxi con respecto al catalizador está entre 1:1 y 100:1.

En una clase de esta realización, el reactor de alta presión se sustituye por un reactor optimizado, por ejemplo, un reactor de lecho fijo o un reactor de lecho en suspensión, de manera que la transferencia de masa y la reacción entre el compuesto polihidroxi, hidrógeno y el catalizador sean óptimas.

20 Las ventajas de la invención se resumen a continuación:

1) La invención usa compuestos polihidroxi renovables, concretamente, almidón, glucosa, fructosa o fructano como materia prima, satisfaciendo de este modo el requisito de desarrollo sostenible;

25 2) Los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno de las materias primas quedan retenidos en los productos de degradación de los compuestos polihidroxi en gran medida, lo que significa que el método de preparación tiene una rentabilidad atómica elevada;

30 3) En comparación con los métodos convencionales para producir etilenglicol, el método de la invención no incluye sorbitol, y se produce etilenglicol por medio de únicamente una reacción de una etapa; de este modo, el método es simple y se lleva a la práctica de forma sencilla a escala industrial; y

35 4) El método de la invención da lugar a productos con elevado rendimiento y elevada selectividad; el rendimiento de etilenglicol puede superar un 50 %; y la invención es muy prometedora desde el punto de vista económico y social.

Descripción detallada de las realizaciones

40 Para ilustrar más la invención, a continuación se describen experimentos que detallan un método para producir etilenglicol a partir de un compuesto polihidroxi. Debería apreciarse que se pretende que los siguientes ejemplos describan la invención y no la limiten.

Ejemplo 1

45 Preparación de un catalizador de tungsteno

Se sumergió un vehículo de carbón activado (AC) con solución de metatungstato de amonio de 0,4 g/ml. Se secó la mezcla en un horno a 120 °C durante 12 horas y se redujo en presencia de hidrógeno a 700 °C durante una hora para dar lugar a un catalizador de W/AC que comprendía un 20 % en peso de tungsteno.

Ejemplo 2

Preparación de un catalizador de níquel-tungsteno

55 Se sumergió de manera adicional el catalizador W/AC obtenido como se describe en el Ejemplo 1 en una solución de nitrato de níquel, se secó a 120 °C, y se redujo a 400 °C durante 2 horas para dar lugar a un catalizador de Ni-W/AC que comprendía un 5 % en peso de níquel y un 18 % de tungsteno.

Ejemplo 3

60 Preparación de catalizadores de Ni/AC, Ni/SiO₂, Pt/AC y Ru/AC

65 Se sumergieron los vehículos de carbono activado por separado en soluciones acuosas de nitrato de níquel, ácido cloroplatínico y tricloruro de rutenio. Se secaron las mezclas a 120 °C durante 12 horas y se redujo en presencia de hidrógeno a 450 °C durante una hora para dar: un catalizador de Ni/AC que comprendía un 5 % en peso de níquel, un catalizador de Pt/AC que comprendía un 5 % en peso de platino, o un catalizador de Ru/AC que comprendía un

5 % en peso de rutenio, respectivamente.

En una preparación por separado, se sustituyó el carbono activado con SiO_2 , y tras las etapas anteriores, se preparó un catalizador de Ni/SiO_2 que comprendía un 15 % en peso de níquel.

5

Ejemplo 4

Preparación de un catalizador de platino-tungsteno

10 Se sumergió un vehículo de sílice en una solución de metatungstato de amonio de 0,2 g/ml. Se secó la mezcla en un horno a 120 °C durante 12 horas y se redujo en presencia de hidrógeno a 700 °C durante una hora para dar lugar a un catalizador de W/SiO_2 que comprendía un 10 % en peso de tungsteno. Se sumergió el catalizador de manera adicional en una solución de ácido cloroplatínico, se secó a 120 °C, y se redujo en presencia de un hidrógeno a 350 °C durante 2 horas para dar lugar a un catalizador de Pt-W/SiO_2 que comprendía un 0,5 % en peso de platino y un 10 % en peso de tungsteno.

15

Ejemplo 5

Preparación de un catalizador de carburo de tungsteno

20

Se sumergió un vehículo de carbono activado en una solución de metatungstato de amonio de 0,4 g/ml. Se secó la mezcla en un horno a 120 °C durante 12 horas y se redujo en una reacción carbotérmica en presencia de hidrógeno a 800 °C durante una hora para dar lugar a un catalizador de $\text{W}_2\text{C/AC}$ que comprendía un 20 % en peso de tungsteno.

25

Ejemplo 6

Preparación de un catalizador de níquel-carburo de tungsteno

30

El catalizador de $\text{W}_2\text{C/AC}$ preparado de acuerdo con el Ejemplo 5 se sumergió de manera adicional en una solución de nitrato de níquel, se secó a 120 °C, y se redujo a 400 °C durante 2 horas para dar lugar a un catalizador de $\text{Ni-W}_2\text{C/AC}$ que comprendía un 5 % en peso de níquel y un 18 % de tungsteno.

35

Ejemplo 7

Preparación de un catalizador de rutenio-carburo de tungsteno

40

Se sumergió un vehículo de carbono activado en una solución mixta de tricloruro de rutenio y metatungstato de amonio, se secó en un horno a 120 °C durante 12 horas, y se redujo en una reacción carbotérmica en presencia de hidrógeno a 700 °C durante una hora para dar lugar a un catalizador de $\text{Ru-W}_2\text{C/AC}$ que comprendía un 5 % en peso de rutenio y un 10 % en peso de tungsteno.

40

Ejemplo 8

45

Preparación de un catalizador de cobalto-carburo de molibdeno

50

Se sumergió un vehículo de carbono activado en una solución mixta de nitrato de cobalto y molibdato de amonio con una proporción en peso de Mo/Co de 2:1, se secó en un horno a 120 °C durante 12 horas, y se redujo en una reacción carbotérmica en presencia de hidrógeno a 700 °C durante una hora para dar lugar a un catalizador de $\text{Co-Mo}_2\text{C/AC}$ que comprendía un 10 % en peso de cobalto y un 20 % en peso de molibdeno.

50

Ejemplo 9

Preparación de un catalizador de nitruro de tungsteno

55

Se sumergió un vehículo de carbono activado en una solución de metatungstato de amonio de 0,2 g/ml. Se secó la mezcla en un horno a 120 °C durante 12 horas y se sometió a formación de nitruro en presencia de NH_3 a 700 °C durante una hora para dar lugar a un catalizador de $\text{W}_2\text{N/AC}$ que comprendía un 15 % en peso de tungsteno.

60

Ejemplo 10

Preparación de un catalizador de níquel-nitruro de tungsteno

65

Se preparó una solución mixta de metatungstato de amonio y nitrato de níquel con una proporción en peso de W/Ni de 1:1 y la concentración de metatungstato de amonio fue de 0,2 g/ml. Se sumergió un vehículo de carbono activado en la mezcla, se secó en un horno a 120 °C durante 12 horas, y se sometió a formación de nitruro en presencia de

NH_3 a 700 °C durante una hora para dar lugar a un catalizador de Ni- $\text{W}_2\text{N}/\text{AC}$ que comprendía un 15 % en peso de níquel y un 15 % en peso de tungsteno.

Ejemplo 11

5

Preparación de un catalizador de nitruro de tungsteno

Se sumergió un vehículo de carbono activado en una solución de molibdato de amonio de 0,3 g/ml. Se secó la mezcla en un horno a 120 °C durante 12 horas y se sometió a formación de nitruro en presencia de NH_3 a 700 °C durante una hora para dar lugar a un catalizador de $\text{Mo}_2\text{N}/\text{AC}$ que comprendía un 25 % en peso de molibdeno.

Ejemplo 12

15

Preparación de un catalizador de níquel-nitruro de molibdeno

Se preparó una solución mixta de molibdato de amonio y nitrato de níquel con una proporción en peso de Mo/Ni de 1:1 y la concentración de molibdato de amonio fue de 0,27 g/ml. Se sumergió un vehículo de sílice en la mezcla, se secó en un horno a 120 °C durante 12 horas y se sometió a formación de nitruro en presencia de NH_3 a 700 °C durante una hora para dar lugar a un catalizador de Ni- $\text{Mo}_2\text{N}/\text{SiO}_2$ que comprendía un 15 % en peso de níquel y un 15 % en peso de molibdeno.

Ejemplo 13

25

Preparación de un catalizador de níquel-molibdeno/alúmina

Se sumergió un vehículo de alúmina en una solución mixta de nitrato de níquel y molibdato de amonio, se secó en un horno a 120 °C durante 12 horas, y se redujo en presencia de hidrógeno a 700 °C durante una hora para dar lugar a un catalizador de Ni-Mo/ Al_2O_3 que comprendía un 15 % en peso de níquel y un 15 % en peso de molibdeno.

Ejemplo 14

Preparación de un catalizador de fosfuro de molibdeno

Se preparó una solución mixta de molibdato de amonio y fosfato de diamonio con una proporción en peso atómico de Mo/P de 1:1,2. Se sumergió un vehículo de dióxido de titanio en la solución, se secó a 120 °C y se redujo en presencia de hidrógeno a 650 °C durante 2 horas para dar lugar a un catalizador de MoP/ TiO_2 que comprendía un 10 % en peso de molibdeno.

Ejemplo 15

40

Preparación de un catalizador de iridio-fosfuro de molibdeno

Se preparó una solución mixta de molibdato de amonio, fosfato de diamonio y cloruro ácido de iridio con una proporción atómica de Mo/P de 1:1,2 y una proporción en peso de Mo/Ir de 10:1. Se sumergió un vehículo de dióxido de titanio en la solución, se secó a 120 °C y se redujo en presencia de hidrógeno a 650 °C durante 2 horas para dar lugar a un catalizador de Ir-MoP/ TiO_2 que comprendía un 1 % en peso de iridio y un 10 % en peso de molibdeno.

Ejemplo 16

Experimentos de degradación catalítica de almidón

A un reactor de 200 ml, se añadieron 1,0 g de compuesto polihidroxi, 0,3 g de un catalizador y 100 ml de agua. Se llenó el reactor con hidrógeno y se purgó tres veces para retirar el aire. Posteriormente, se aumentó la presión de hidrógeno del reactor hasta 5 MPa, y se aumentó al mismo tiempo la temperatura del interior al tiempo que se aumentaba hasta 240 °C. Transcurridos treinta minutos reacción, se enfrió la mezcla del reactor hasta temperatura ambiente y se centrifugó para dar lugar a un sobrenadante. Se analizó el sobrenadante usando cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) con una columna de intercambio iónico de calcio y se detectó usando un detector de índice de refracción. Se calcularon los rendimientos de etilenglicol y de los hexitoles que comprendían sorbitol y manitol. Se ignoraron los rendimientos de los otros productos líquidos, tales como propilenglicol, butantetraol, etanol, etc., y productos gaseosos, tales como CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , etc.

Ejemplo 17

Siguiendo el método descrito en el Ejemplo 16, se degradó almidón en presencia de un catalizador para dar lugar a etilenglicol. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

65

Tabla 1. Conversión de almidón en etilenglicol en presencia de diversos catalizadores

Catalizador	% Rendimiento de etilenglicol	% Rendimiento de hexitoles	% Otros productos
Ni-W/AC (5 % Ni-18 % W)	56	6	38
Pt-W/AC (0,5 % Pt-75 % W)	51	10	39
Ni/AC (5 % Ni)	8	48	44
Pt/AC (0,5 % Pt)	5	45	50
W/AC (20 % W)	3	0	97
Ru-W ₂ C/AC (5% Ru-10% W)	48	11	41
Ru/AC (5 % Ru)	6	10	84
W ₂ C/AC (20 % W)	12	3	85
Ni-W ₂ C/AC (5 % Ni-18% W)	54	7	39
Ni-W ₂ N/SiO ₂ (15 % Ni-15 % W)	43	5	52
Ni/SiO ₂ (15 % Ni)	5	44	51
W ₂ N/AC (15 % W)	8	4	88
Ni-Mo/Al ₂ O ₃ (15 % Ni-15 % Mo)	32	5	63
Ir-MoP/TiO ₂ (1 % Ir-10 % Mo)	38	7	55
Co-Mo ₂ C/AC (10 % Co-20 % Co)	31	4	65
Ni-Mo ₂ N/AC (15 % Ni-15 % Mo)	36	8	56
W ₂ C/AC (20 % W) + Ru/AC (5 % Ru)	50	12	38
Mo ₂ N/AC (25 % Mo) + Ru/AC (5 % Ru)	37	11	52
W ₂ N/AC (15 % W) + Ru/AC (5 % Ru)	45	13	42
W/AC (20 % W) + Ni Raney	52	7	41

Como se muestra en la Tabla 1, usando diversos catalizadores metálicos de la invención, se degradó almidón para dar lugar a etilenglicol con elevado rendimiento. El rendimiento de etilenglicol alcanzó un 56 % usando Ni-W/AC como catalizador. La agitación mecánica de un primer catalizador que comprendía tungsteno y/o molibdeno como ingrediente activo y un segundo catalizador que comprendía un metal de transición del Grupo 8, 9 o 10 como ingrediente activo produjo una mezcla resultante que retuvo la capacidad de degradar el almidón para dar lugar a etilenglicol con elevado rendimiento.

Ejemplo de Referencia 18

Siguiendo el método del Ejemplo 16, se degradó sacarosa en presencia de un catalizador para dar lugar a etilenglicol. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Conversión de sacarosa en etilenglicol en presencia de diversos catalizadores

Catalizador	% Rendimiento de etilenglicol	% Rendimiento de hexitoles	% Otros productos
Ni-W/AC (5 % Ni-18 % W)	43	28	29
Ni/AC (5 % Ni)	7	51	42
W/AC (20 % W)	3	0	97
Ru-W ₂ C/AC (5% Ru-10% W)	32	34	34
Ru/AC (5 % Ru)	5	10	85
W ₂ C/AC (20 % W)	11	4	85
Ni-W ₂ N/SiO ₂ (15 % Ni-15 % W)	45	31	24
Ni/SiO ₂ (15 % Ni)	6	47	47
W ₂ N/AC (15 % W)	7	3	90
Ni-Mo/Al ₂ O ₃ (15 % Ni-15 % Mo)	25	26	49
Ir-MoP/TiO ₂ (1 % Ir-10 % Mo)	28	24	48
Co-Mo ₂ C/AC (10 % Co-20 % Co)	26	18	56
Ni-Mo ₂ N/AC (15 % Ni-15 % Mo)	25	34	41
W/AC (20 % W) + Ni Raney	46	21	33

Como se muestra en la Tabla 2, usando diversos catalizadores metálicos de la invención, se degradó sacarosa para dar lugar a etilenglicol con elevado rendimiento. La agitación mecánica de un primer catalizador que comprendía tungsteno y/o molibdeno como ingrediente activo y un segundo catalizador que comprendía un metal de transición del Grupo 8, 9 o 10 como ingrediente activo produjo una mezcla resultante que retuvo la capacidad de degradar sacarosa para dar lugar a etilenglicol con elevado rendimiento.

Ejemplo 19

Siguiendo el método del Ejemplo 16, se degradó glucosa en presencia de un catalizador para dar lugar a etilenglicol.

Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Conversión de glucosa en etilenglicol en presencia de diversos catalizadores

Catalizador	% Rendimiento de etilenglicol	% Rendimiento de hexitoles	% Otros productos
Ni-W/AC (5 % Ni-18 % W)	39	35	26
Ru-W ₂ C/AC (5% Ru-10% W)	32	41	27
Ni-W ₂ N/SiO ₂ (15 % Ni-15 % W)	37	32	31
Ni-Mo/Al ₂ O ₃ (15 % Ni-15 % Mo)	23	29	48
Ir-MoP/TiO ₂ (1 % Ir-10 % Mo)	24	27	49
Co-Mo ₂ C/AC (10 % Co-20 % Co)	25	16	59
Ni-Mo ₂ N/AC (15 %Ni-15 % Mo)	22	38	40
W/AC (20 % W) + Ni Raney	41	26	33

5 Como se muestra en la Tabla 3, usando diversos catalizadores metálicos de la invención, se degrada glucosa para dar lugar a etilenglicol con elevado rendimiento. La mezcla mecánica de un primer catalizador que comprende tungsteno y/o molibdeno como ingrediente activo y un segundo catalizador que comprende un metal de transición del Grupo 8, 9 o 10, como ingrediente activo produjo una mezcla resultante que retuvo la capacidad de degradar glucosa para dar lugar a etilenglicol con elevado rendimiento.

10

Ejemplo 20

15 Siguiendo el método del Ejemplo 16, se degradó fructosa en presencia de un catalizador para dar lugar a etilenglicol. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

15

Tabla 4. Conversión de fructosa en etilenglicol en presencia de diversos catalizadores

Catalizador	% Rendimiento de etilenglicol	% Rendimiento de hexitoles	% Otros productos
Ni-W/AC (5 % Ni-25 % W)	33	31	36
Ru-W ₂ C/AC (5% Ru-10% W)	30	34	36
Ni-W ₂ N/SiO ₂ (15 % Ni-15 % W)	34	28	38
Ni-Mo/Al ₂ O ₃ (15 % Ni-15 % Mo)	21	25	54
Ni-Mo ₂ N/AC (15 %Ni-15 % Mo)	23	35	42

20 Como se muestra en la Tabla 4, usando diversos catalizadores metálicos de la invención, se degradó fructosa para dar lugar a etilenglicol con elevado rendimiento.

20

Ejemplo 21

25 Este ejemplo presenta un estudio de la influencia del tiempo de reacción sobre la degradación de los compuestos polihidroxi. Siguiendo el método del Ejemplo 16, se degradaron catalíticamente almidón y glucosa en presencia de Ni-W/AC (5 % de Ni-25 % de W). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

25

Tabla 5. Conversión de compuestos polihidroxi en etilenglicol en presencia de Ni-W/AC como catalizador con diferentes tiempos de reacción

Tiempo de Reacción	Almidón		Glucosa	
	% Rendimiento de etilenglicol	% Rendimiento de hexitoles	% Rendimiento de etilenglicol	% Rendimiento de hexitoles
10 minutos	19	4	16	11
30 minutos	56	6	39	35
3 h	54	5	37	31
5 h	30	3	24	21
24 h	15	2	11	10

30 Como se muestra en la tabla, con diferentes tiempos de reacción en presencia de Ni-W/AC como catalizador, el rendimiento de etilenglicol debido a la degradación de compuestos polihidroxi fue bueno. El tiempo de reacción preferido fue entre 30 y 180 minutos.

30

Ejemplo 22

35

El presente ejemplo muestra un estudio de la influencia de la temperatura de reacción sobre la degradación de los compuestos polihidroxi. Siguiendo el método del Ejemplo 16, se degradaron catalíticamente almidón y glucosa en presencia de NiW/AC (5 % Ni-25 % W) a diferentes temperaturas de reacción. Los resultados se listan en la Tabla 6.

40

Tabla 6. Conversión de compuestos polihidroxi en etilenglicol en presencia de Ni-W/AC como catalizador a diferentes temperaturas de reacción

Temperatura (°C)	Almidón		Glucosa	
	% Rendimiento de etilenglicol	% Rendimiento de hexitoles	% Rendimiento de etilenglicol	% Rendimiento de hexitoles
130	8	4	6	15
180	38	3	29	19
220	45	4	31	24
240	56	6	39	35
250	51	8	37	33
270	31	5	24	31

5 Como se muestra en la tabla, a diferentes temperaturas de reacción en presencia de Ni-W/AC como catalizador, el rendimiento de etilenglicol debido a la degradación de los compuestos polihidroxi fue bueno. La temperatura de reacción preferida fue entre 180 y 250 °C.

Ejemplo 23

10 Este ejemplo presenta un estudio de la influencia de la presión de reacción sobre la degradación de los compuestos polihidroxi. Siguiendo el método del Ejemplo 16, se degradaron catalíticamente almidón y glucosa en presencia de NiW/AC (5 % Ni-25 % W) a diferentes presiones de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Conversión de compuestos polihidroxi en etilenglicol en presencia de Ni-W/AC como catalizador a diferentes presiones de reacción

Presión (MPa)	Almidón		Glucosa	
	% Rendimiento de etilenglicol	% Rendimiento de hexitoles	% Rendimiento de etilenglicol	% Rendimiento de hexitoles
2	14	4	10	22
3	41	6	31	28
5	56	6	39	35
6	57	7	41	36
7	55	9	40	36
12	31	21	23	39

20 Como se muestra en la tabla, a diferentes presiones de reacción en presencia de un catalizador de Ni-W/AC, el rendimiento de etilenglicol debido a la degradación de los compuestos polihidroxi fue bueno. La presión de reacción preferida fue entre 3 y 7 MPa.

Ejemplo 24

25 En la invención, en presencia de Ni-W/AC (5 % de Ni-18 % de W) como catalizador y almidón o glucosa como materia prima, siguiendo el método del Ejemplo 16, se produjo etilenglicol. La Solicitud de Patente China N° CN200510008652.0 divulga un método para producir dioles y polioles con sorbitol. Las diferencias entre los dos métodos se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Comparación del método de acuerdo con la invención y un método de la técnica relacionada

Catalizador	Material	% de Rendimiento de etilenglicol
Ni-W/AC (5 % Ni-18 % W)	Almidón	56 %
Ni-W/AC (5 % Ni-18 % W)	Glucosa	39 %
Ni/Ru (método divulgado en el documento CN200510008652.0)	Se hidrolizó el almidón con una enzima para producir glucosa que se hidrotató para dar lugar a sorbitol	15 %

30 Como se muestra en la tabla, el rendimiento de etilenglicol siguiendo el método de la invención fue mucho más elevado que el de la técnica anterior, y el proceso de preparación es mucho más simple.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir etilenglicol a partir de un compuesto polihidroxi seleccionado entre almidón, glucosa, fructosa, fructano y sus mezclas, que comprende las etapas de:
- a) añadir dicho compuesto polihidroxi y agua a un reactor,
 - b) presurizar el reactor con gas de hidrógeno a una presión inicial de hidrógeno, y
 - c) permitir que dicho compuesto polihidroxi reaccione en presencia de un catalizador mientras se agita la mezcla de reacción;
- 10 en el que
- dicho catalizador comprende un primer ingrediente activo y un segundo ingrediente activo;
- 15 dicho primer ingrediente activo comprende uno o más metales de transición de los Grupos 8, 9 o 10 seleccionados entre hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, iridio y platino, o una de sus mezclas o aleaciones;
- dicho segundo ingrediente activo comprende un molibdeno y/o tungsteno metálicos, o uno de sus carburos, nitruros, fosfuros; y
- 20 la presión inicial de hidrógeno en dicho reactor a temperatura ambiente está entre 1 y 12 MPa, la temperatura de reacción entre 120 y 300 °C y el tiempo de reacción no es menor de 5 minutos;
- la proporción en peso de dicho segundo ingrediente activo con respecto a dicho primer ingrediente está entre 0,02 y 1600.
- 25 2. El método de la reivindicación 1, en el que dichos primer y segundo ingredientes activos están soportados sobre un vehículo que comprende carbono activado, alúmina, sílice, carburo de silicio, circonia, óxido de cinc, dióxido de titanio o una de sus mezclas o materiales compuestos; el componente metálico de dicho primer ingrediente activo representa entre un 0,05 y un 50 % en peso de dicho catalizador; el componente metálico de dicho segundo ingrediente activo representa entre un 1 y un 80 % en peso de dicho catalizador.
- 30 3. El método de la reivindicación 2, en el que el componente metálico del primer ingrediente activo representa entre un 1 y un 30 % en peso de dicho catalizador; el componente metálico de dicho segundo ingrediente activo representa entre un 10 un 60 % en peso de dicho catalizador.
- 35 4. El método de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador no está sobre un soporte y uno de sus ingredientes activos es un catalizador estructural.
5. El método de la reivindicación 1, en el que la proporción en peso de dicho compuesto polihidroxi con respecto a agua está entre 1:200 y 1:4; la proporción en peso de dicho compuesto polihidroxi con respecto a dicho catalizador está entre 1:1 y 100:1.
- 40 6. El método de la reivindicación 1, en el que la presión inicial de hidrógeno en dicho reactor está entre 3 y 7 MPa a temperatura ambiente, la temperatura de reacción entre 180 y 250 °C y el tiempo de reacción entre 30 y 180 minutos.
- 45 7. El método de la reivindicación 1, en el que la proporción en peso de dicho segundo ingrediente activo con respecto a dicho primer ingrediente está entre 0,3 y 60.