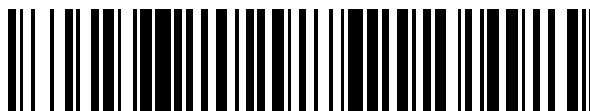


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 106**

51 Int. Cl.:

C07C 29/00 (2006.01)

C07C 29/132 (2006.01)

C07C 29/136 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

B01J 23/30 (2006.01)

B01J 23/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2010 PCT/CN2010/078413**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011 WO11113281**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2010 E 10847750 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2548858**

54 Título: **Proceso para preparar etilen glicol a partir de compuestos polihidroxílicos**

30 Prioridad:

17.03.2010 CN 201010125806

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

05.07.2017

73 Titular/es:

**DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS,
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES (100.0%)
457 Zhongshan Road Dalian
Liaoning 116023, CN**

72 Inventor/es:

**ZHANG, TAO;
TAI, ZHIJUN;
WANG, AIQIN y
ZHENG, MINGYUAN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 622 106 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

Proceso para preparar etilen glicol a partir de compuestos polihidroxílicos

5 **Campo tecnológico**

La invención se refiere a métodos para producir etilen glicol y, más en particular, a métodos para producir etilen glicol por hidrogenación catalítica para degradar compuestos polihidroxílicos en condiciones hidrotérmicas.

10 **Descripción de la técnica relacionada**

15 Etilen glicol es un importante combustible líquido y es asimismo una materia prima muy importante para fabricar poliéster, p.ej. politereftalato de etileno (PET), polinaftalato de etileno (PEN). Se puede utilizar también como anticongelante, lubricante, plastificante, tensioactivo, etc. Es una materia prima de uso generalizado dentro de la industria de la química orgánica.

Los métodos convencionales para producir etilen glicol implican petróleo como materia prima. Por ejemplo, se epoxida etileno para producir óxido de etileno que se hidrata para producir etilen glicol [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, patente china N° CN1463960-A; CN1204103-C]. Estos métodos se basan en el petróleo, un recurso no renovable, e incluyen una etapa de oxidación o epoxidación selectiva, que se suma a la dificultad técnica del proceso. Por otra parte, los métodos convencionales presentan una baja eficiencia y un alto consumo de material, pueden producir una grave contaminación y producen una gran cantidad de subproductos.

25 La producción de etilen glicol a partir de materias primas renovables puede reducir la dependencia que tiene el ser humano de las fuentes de energía fósiles y contribuir al desarrollo sostenible tanto en lo que se refiere al medioambiente como en términos económicos.

30 Los compuestos polihidroxílicos, como celulosa, almidón, hemicelulosa, glucosa, sacarosa, fructosa, fructano, xilosa y xilooligosacáridos solubles, abundan en la naturaleza y su producción está en aumento con el desarrollo de las tecnologías agrícolas. La obtención de etilen glicol utilizando compuestos polihidroxílicos no solamente reduce la dependencia que tiene el ser humano de las fuentes de energía fósiles, sino que también produce productos químicos con un valor añadido a partir de productos agrícolas.

35 Los métodos actuales para producir etilen glicol a partir de productos polihidroxílicos [Bibliografía 3: Process for the preparation of lower polyhydric alcohols, Patente estadounidense No. US5107018, Bibliografía 4: Preparation of lower polyhydric alcohols, Patente Estadounidense No. US5210335, Bibliografía 5: A new method for ethylene glycol preparation, CN200610068869.5, y Bibliografía 6: A method for preparation of diol and polyols via sorbitol hydrogenolysis, CN200510008652.0] incluyen normalmente tres etapas: (a) gelatinización, licuefacción y sacarificación de compuestos polihidroxílicos para producir glucosa; (b) hidrogenación de la glucosa con rutenio o níquel como catalizador para producir sorbitol; y (c) degradación de sorbitol por hidrogenolisis a alta temperatura y condiciones de alta presión para producir una mezcla que incluye principalmente propilen glicol, glicerol y etilen glicol. El rendimiento de etilen glicol es del 10 % al 30 %. El proceso es complejo.

45 Otro método para preparar etilen glicol es a través de hidrogenolisis de celulosa en condiciones hidrotérmicas [Bibliografía 7: Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8510-8513, y Bibliografía 8: transition metal-tungsten bimetallic catalysts for the conversion of cellulose into ethylene glycol, ChemSusChem 2010, 3, 63-66.]. Se ha empleado carburo de tungsteno o tungsteno metálico promovido por metales de transición como catalizador para la conversión de celulosa, dando rendimientos de etilen glicol en el intervalo del 60 al 75 %.

50 La invención proporciona métodos para producir etilen glicol directamente desde compuestos polihidroxílicos utilizando catalizadores compuestos. No solamente el proceso de reacción es sencillo y el rendimiento de etilen glicol es alto, sino que también el catalizador también es sencillo y fácil de preparar con un bajo coste.

Sumario de la invención

60 La invención proporciona métodos para producir etilen glicol a partir de compuestos polihidroxílicos. Se degradan Los compuestos polihidroxílicos, entre los que se incluyen, sin limitarse solo a ellos, celulosa, almidón, hemicelulosa, glucosa, sacarosa, fructosa, fructano, xilosa y xilooligosacáridos solubles, en una sola etapa de hidrogenación catalítica para producir etilen glicol con un alto rendimiento y una alta selectividad.

Para conseguir este objetivo, el esquema técnico de la presente invención comprende la adición de compuestos polihidroxílicos reactivos, entre los que se incluyen celulosa, almidón, hemicelulosa, glucosa, sacarosa, fructosa,

fructano, xilosa e xilooligosacáridos solubles, a un reactor a alta presión cerrado herméticamente para someterlos a una hidrogenación catalítica en agua. El catalizador es un catalizador compuesto que, que comprende catalizador A y catalizador B. El componente activo del catalizador A comprende un metal de transición de los grupos 8, 9, o 10 (tabla periódica convencional, sistema de la IUPAC), como hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, iridio y platino, o una mezcla de los mismos. El componente activo del catalizador B es uno o más seleccionados entre óxido de tungsteno, sulfuro de tungsteno, hidróxido de tungsteno, cloruro de tungsteno, óxido de bronce de tungsteno, ácido tungsteno, tungstato, ácido metatungstato, metatungstato, ácido paratungstato, paratungstato, ácido peroxotungstico, pertungstato, heteropoli ácido que contiene tungsteno. La presión inicial de hidrógeno en el reactor a temperatura ambiente oscila preferentemente entre 1 y 12 MPa.

La temperatura de reacción oscila entre 120 y 300 °C, y el tiempo de reacción no es inferior a 5 min. Más preferentemente, la temperatura de reacción oscila entre 180 y 250 °C, la presión de hidrógeno inicial dentro del reactor es de 3 a 7 MPa a temperatura ambiente, el tiempo de reacción es de 30 min a 3 h.

Durante la puesta en marcha del presente proceso, la relación en peso entre el componente activo del catalizador A y el componente activo del catalizador B (en función del peso de tungsteno) oscila entre 0,02 y 3000, y preferentemente entre 0,1 y 100.

La conversión de los compuestos polihidroxicos a etilen glicol produce glicol aldehídos intermedios, que requieren hidrogenación catalítica para formar etilen glicol. Por lo tanto, es necesario que el catalizador compuesto contenga catalizador A, que es catalíticamente activo para la reacción de hidrogenación. El componente de metal activo del catalizador A está soportado en un portador seleccionado entre carbono activo, alúmina, sílice, carburo de silicio, circonia, óxido de zinc, dióxido de titanio y/o una mezcla de los mismos. El componente metálico del catalizador A constituye entre 0,05 y 50 % en peso del catalizador, y preferentemente entre 1 y 30 %. El catalizador A también puede ser un catalizador esquelético sin soporte como por ejemplo níquel de Raney, empleando los componentes activos como soporte estructural. El componente activo del catalizador B en el catalizador compuesto se selecciona entre óxido de tungsteno, sulfuro de tungsteno, hidróxido de tungsteno, cloruro de tungsteno, óxido de bronce de tungsteno, ácido tungsteno, tungstato, ácido metatungstato, metatungstato, ácido paratungstato, paratungstato, ácido peroxotungstico, peroxitungstato, heteropoli ácido que contiene tungsteno o una mezcla de los mismos. La especie del tungsteno en la solución desempeña un papel clave en la degradación catalítica de los compuestos polihidroxicos durante la reacción.

La cantidad de compuestos polihidroxicos y de agua se añadirán cuando la mezcla de reactivos alcance parcial o completamente la forma de una solución líquida en las condiciones de reacción. En estas condiciones, se agita la mezcla de reacción para que se caliente uniformemente evitando así la formación de coque como consecuencia de los focos de calor puntuales.

Preferentemente, la relación en peso entre el compuesto polihidroxicos y el agua está comprendida entre 1:200 y 1:1 y la relación en peso entre el compuesto polihidroxicos y el catalizador compuesto A+B está comprendida entre 1:1 y 100:1.

En los ejemplos que se exponen a continuación, se llevaron a cabo reacciones en reactores de alta presión. Sin embargo, no se pueden excluir otros reactores diseñados de una forma óptima, tales como un reactor de lecho fijo un reactor de lecho de lodos, para optimizar la transferencia de masa y la reacción entre el compuesto polihidroxicos, hidrógeno y catalizador.

A continuación, se resumen las ventajas de la presente invención:

1) Producción de etilen glicol utilizando compuestos polihidroxicos, p.ej. celulosa, almidón, hemicelulosa, glucosa, sacarosa, fructosa, fructano, xilosa o xilooligosacáridos solubles como materia prima. En comparación con los procesos convencionales, en los que se utiliza etileno como materia prima, tiene la ventaja de usar una materia prima renovable que, por tanto, satisface los requisitos para un desarrollo sostenible;

2) El hidrógeno de carbono y los átomos de oxígeno de las materias primas se retienen en los productos de degradación de los compuestos polihidroxicos en gran medida, lo que se traduce en que el método de preparación tiene una alta economía atómica;

3) El catalizador compuesto se puede preparar fácilmente y con un uso conveniente. Asimismo, el coste del catalizador es bajo. La reacción en la que se utiliza dicho catalizador compuesto tiene una alta selectividad de etilen glicol, pues produce etilen glicol a un rendimiento de más de un 50 %, lo que supone una gran proyección para la comercialización.

Descripción detallada de los modos de realización

Ejemplo 1 –Preparación de catalizadores Ni/AC, Ni/SiO₂, Pt/AC, Ru/AC

Se impregnaron portadores de carbono activo con soluciones acuosas de nitrato de níquel, ácido cloroplatínico y

triclóruo de rutenio, respectivamente. Se secaron las muestras a 120 °C durante 12 h y se redujeron en presencia de hidrógeno a 450 °C durante una hora para producir: un catalizador Ni/AC que tenía un 5 % en peso de níquel, un catalizador de Pt/AC que tenía un 0,5 % en peso de platino y un catalizador Ru/AC que tenía un 5 % en peso de rutenio, respectivamente.

5 Siguiendo las mismas etapas que se han descrito, pero sustituyendo el carbono activo por SiO₂, se preparó un catalizador de NiSiO₂ que tenía un 15 % en peso de níquel.

10 Ejemplo 2 – Preparación de catalizador de níquel – carburo de tungsteno

Tomando como referencia la bibliografía Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8510-8513, se preparó una solución mixta de metatungstato de amonio y nitrato de níquel en una relación en peso W/Ni de 15:1 y siendo la concentración de metatungstato de amonio 0,4 g/ml. Se impregnó un portador de carbono activo con la solución, se secó en un horno a 120 °C durante 12 horas. Se carburó un gramo de la muestra así obtenida en flujo de H₂ (60 ml/min) con una rampa de calentamiento en tres etapas: desde la temperatura ambiente hasta 400 °C en 1 hora, y después a 700 °C a 1 °C/min y manteniendo esta temperatura durante 1 hora. Finalmente, se obtuvo un catalizador Ni-W₂C/AC que tenía 2 % en peso de níquel y 30 % en peso de tungsteno, expresado como Ni-W₂C/AC (2 % en peso de Ni-30 % en peso W₂C).

20 Ejemplo 3 – Degradación catalítica de compuestos polihidroxílicos

Se introdujeron en un reactor de 200 ml 1 g de compuesto polihidroxílico, 0,3 g de catalizador A, 0,03 g de catalizador B y 100 ml de agua. Se cargó el reactor con hidrógeno y se ventiló tres veces para retirar el aire. A continuación, se aumentó la presión de hidrógeno del reactor a 5 MPa y a continuación, se aumentó la temperatura en él a 240 °C. Después de la reacción durante 30 minutos, se enfrió la mezcla del reactor a temperatura ambiente y se centrifugó para obtener un sobrenadante. Se analizó el sobrenadante por cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) con una columna de intercambio iónico de calcio y se detectó utilizando un detector de índice de refracción. Se calcularon solamente los rendimientos de etilen glicol, propilen glicol y hexitoles (incluyendo sorbitol y manitol. No se calcularon los rendimientos de otros productos líquidos, como eritritol, etanol y otros compuestos desconocidos, y productos gaseosos, como CO₂, CH₄, C₂H₆, etc.

Ejemplo 4

En las condiciones de reacción descritas en el Ejemplo 3, se degradó celulosa en presencia de varios catalizadores compuestos. Se utilizaron diversos metales en el catalizador A, al tiempo que el catalizador B fue ácido fosfotúngstico. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la conversión de celulosa utilizando varios de los catalizadores descritos.

Tabla 1 Conversión de celulosa en etilen glicol en presencia de diversos catalizadores

Catalizador	Rendimiento de etilen glicol %	rendimiento de propilen glicol %	Rendimiento de hexitoles %	Otros productos %
Ni/AC+ ácido fosfotúngstico	56	3	5	36
Pt/AC+ ácido fosfotúngstico	48	3	5	54
Ni/AC (5 % Ni)	8	2	48	42
Pt/AC (0,5 % Pt)	5		45	50
ácido fosfotúngstico	0	0	0	100
Ru/AC+ ácido fosfotúngstico	60	4	15	21
Ru/AC (5 % Ru)	6	0	10	84
Ni/SiO ₂ + ácido fosfotúngstico	53	5	8	34
Ni/SiO ₂ (15 % peso Ni)	5	2	44	49
Ni/Al ₂ O ₃ + ácido fosfotúngstico	33	6	6	55
Ir/TiO ₂ + ácido fosfotúngstico	38	7	7	48
Ni Raney + ácido fosfotúngstico	52	10	7	31

40 Tal como se muestra en la Tabla 1, utilizando los catalizadores compuestos de la invención, se convirtió celulosa en etilen glicol en un alto rendimiento. El rendimiento de etilen glicol alcanzó un 56% utilizando Ni/AC y ácido fosfotúngstico como catalizador compuesto.

45 Ejemplo 5

En las condiciones de reacción que se han descrito en el ejemplo 3, con la excepción de que el catalizador A fue Ru/AC, el catalizador B fue ácido fosfotúngstico, los resultados de la conversión catalítica de diversos compuestos polihidroxílicos se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2 Conversión de diversos compuestos polihidroxílicos en presencia de Ru/AC y ácido fosfotúngstico como catalizador compuesto

Compuesto polihidroxílico	Rendimiento de etilen glicol %	rendimiento de propilen glicol %	Rendimiento de hexitoles %	Otros productos %
celulosa	60	4	15	21
almidón	68	6	10	16
hemicelulosa	30	24	4	42
sacarosa	32	20	15	33
glucosa	45	5	20	30
xilosa	30	22	-	48
xilooligosacáridos solubles	32	23	-	45
fructosa	18	25	25	32
inulina	25	28	17	30

5 Tal como se muestra en la Tabla 2, se pueden convertir diversos compuestos polihidroxílicos en etilen glicol y propilen glicol en altos rendimientos en la reacción catalítica de la presente invención.

Ejemplo 6

10 En las mismas condiciones que las del Ejemplo 3, con la excepción de que el catalizador A es Ir/AC o Ni/AC mientras que el catalizador B es un compuesto que contiene tungsteno, los resultados de la conversión de celulosa en presencia de catalizadores compuestos se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3 Conversion de celulosa en etilen glicol en presencia de diversos catalizadores

Compuesto polihidroxílico	Rendimiento de etilen glicol %	rendimiento de propilen glicol %	Rendimiento de hexitoles %	Otros productos %
Ir/AC + WO ₃	45	6	10	39
Ir/AC +WO ₂	48	8	8	36
Ir/AC + ácido fosfotúngstico (H ₃ [P(W ₃ O ₁₀) ₄]·xH ₂ O)	55	4	12	29
Ir/AC + ácido tungsteno (H ₂ WO ₄)	50	6	14	30
Ir/AC + ácido silicotúngstico (H ₄ [W ₁₂ SiO ₄₀])	35	4	30	31
Ir/AC + tungstato de sodio (Na ₂ WO ₄)	25	15	16	44
Ni/AC + metatungstato de amonio	59	2	12	27

15 Tal como se muestra en la Tabla 3, utilizando los diversos catalizadores compuestos de la invención, se puede convertir celulosa en etilen glicol en un alto rendimiento utilizando la reacción catalítica de la presente invención.

Ejemplo 7 – Comparación entre dos grupos de experimentos

20 En el primer grupo de experimentos, el catalizador compuesto contenía níquel de Raney como catalizador A, ácido fosfotúngstico como catalizador B, y carbono activo (CA) como promotor de la degradación de los compuestos polihidroxílicos, al tiempo que el CA constituía el 30 % en peso del peso total del catalizador. En el segundo grupo de experimentos, el catalizador compuesto contenía níquel de Raney como catalizador A y ácido fosfotúngstico como catalizador B. Las condiciones de reacción fueron las mismas que las descritas en el Ejemplo 3. Los resultados de la conversión catalítica de los compuestos polihidroxílicos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 – Resultados de los experimentos para comparar catalizadores

Grupo	Compuesto polihidroxílico	Rendimiento de etilen glicol %	rendimiento de propilen glicol %	Rendimiento de hexitoles %	Otros productos %
1	almidón	58	6	10	26
2	almidón	52	3	8	37
1	inulina	28	35	16	21
2	inulina	22	25	10	43

30 Tal como se muestra en la Tabla 4, utilizando carbono activo como promotor en el catalizador se puede mejorar aún más el rendimiento de polioles, como etilen glicol y propilen glicol.

Ejemplo 8

35 En las mismas condiciones de reacción que las descritas en el ejemplo 3, a excepción de que el catalizador a fue

Ir/AC o Ni/AC, mientras que el catalizador B fue un compuestos que contenía tungsteno. Los resultados para la conversión catalítica de almidón en presencia de diferentes catalizadores compuestos se muestran en la tabla 5.

Tabla 5 – Conversión de almidón en etilenglicol en presencia de diversos catalizadores

Catalizador	Rendimiento de etilen glicol %	rendimiento de propilen glicol %	Rendimiento de hexitoles %	Otros productos %
Ir/AC + sulfuro de tungsteno	48	4	5	43
Ir/AC + ácido de metatungstato	43	9	11	37
Ir/AC + ácido de paratungstato	51	2	12	35
Ir/AC + ácido peroxotúngstico	56	6	9	29
Ni/AC + óxido de bronce de tungsteno	60	7	8	25

5 Tal como se muestra en la Tabla 5, utilizando los diversos catalizadores compuestos de la presente invención, se convirtió almidón en etilen glicol en un alto rendimiento.

Ejemplo 9

10 En la tabla 6 se comparan los resultados para la conversión de celulosa o almidón utilizando los catalizadores preferentes de la presente invención con los datos de patentes publicadas y de la bibliografía, incluyendo la solicitud de patente china No. CN200510008652.0 "A method for producing diols and polyols with sorbitol" and "Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel promoted tungsten carbide catalysts", Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8510 - 8513.

Tabla 6 – Comparación de los resultados obtenidos en la presente invención y las bibliografías y patentes publicadas

Catalizador	Material	Rendimiento de etilen glicol %
Ru/AC+ ácido fosfotúngstico	celulosa	60%
Ru/AC+ ácido fosfotúngstico	almidón	68%
Ni/AC + metatungstato de amonio	celulosa	59%
Ni-W2C /AC Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8510 - 8513	celulosa	61%
Ni/Ru (método descrito en CN200510008652.0)	Se hidrolizó almidón con una enzima para producir glucosa que se trató con hidrógeno para producir sorbitol	15%

20 Tal como se muestra en la tabla, el rendimiento de etilen glicol siguiendo el método de la presente invención es evidentemente más alto que el notificado en CN200510008652.0. En comparación con los resultados notificados en Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8510 - 8513, los rendimientos de etilen glicol son similares. Sin embargo, con la preparación de catalizador de la presente invención se lleva a cabo en condiciones más suaves y la preparación es más fácil de poner en marcha (tal como se demuestra en el ejemplo 1 y 2, en comparación con los métodos de preparación).

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir etilen glicol a partir de un compuesto polihidroxiílico, que comprende las etapas de:

- 5 a) añadir un compuesto polihidroxiílico y agua a un reactor;
 b) eliminar el aire y presurizar el reactor con gas hidrógeno a cierta presión inicial de hidrógeno;
 c) dejar reaccionar un compuesto polihidroxiílico en presencia de un catalizador mientras se agita la mezcla de reacción; en donde:

10 la temperatura de reacción está comprendida entre 120 °C y 300 °C;
 el tiempo de reacción no es inferior a 5 min;

15 el catalizador es un catalizador compuesto, que comprende catalizador A y catalizador B;
 el componente activo del catalizador A comprende un metal de transición de los grupos 8, 9, o 10 seleccionado entre hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, iridio y platino, o una mezcla de los mismos;
 el componente activo del catalizador B comprende un compuesto de óxido de tungsteno, sulfuro de tungsteno, cloruro de tungsteno, hidróxido de tungsteno, óxido de bronce de tungsteno, ácido tungsteno, tungstato, ácido metatungstato, metatungstato, ácido paratungstato, paratungstato, ácido peroxotúngstico, pertungstato, heteropoli ácido que contiene tungsteno, o una mezcla de los mismos;
 20 la relación en peso entre el componente activo del catalizador A y el componente activo del catalizador B (en función del peso de tungsteno) está comprendida entre 0,02 y 3000.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la presión inicial de hidrógeno en el reactor a temperatura ambiente está comprendida entre 1 y 12 MPa.

25 3. El método de la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción está comprendida entre 180 y 250 °C, la presión inicial de hidrógeno en el reactor está comprendida entre 3 y 7 MPa a temperatura ambiente y el tiempo de reacción está comprendido entre 30 y 180 min.

30 4. El método de la reivindicación 1, en el que el componente activo del catalizador A está soportado por un portador que comprende carbono activo, alúmina, sílice, carburo de silicio, circonia, óxido de zinc, dióxido de titanio o una mezcla de ellos y el componente de metal activo del catalizador A constituye entre el 0,05 y el 50 % en peso del catalizador.

35 5. El método de la reivindicación 4, en el que el componente de metal activo del catalizador A constituye entre el 1 y el 30 % en peso del catalizador.

6. El método de la reivindicación 1, en el que el componente de metal activo del catalizador A no está soportado y un componente activo del mismo es un catalizador esquelético.

40 7. El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla del compuesto polihidroxiílico y agua está en estado líquido o en estado parcialmente líquido; la cantidad del catalizador compuesto empleada en la reacción es una cantidad catalítica.

45 8. El método de la reivindicación 1, en el que la relación en peso entre el compuesto polihidroxiílico y agua está comprendida 1:200 y 1:1 y la relación en peso entre el compuesto polihidroxiílico y el catalizador compuesto A+B es 1:1-100:1.

50 9. El método de la reivindicación 1, en el que la relación en peso entre el componente de metal activo del catalizador A y el componente activo del catalizador B (en función del peso de tungsteno) está comprendida entre 0,1 y 100.

10. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto polihidroxiílico es celulosa, almidón, hemicelulosa, sacarosa, glucosa, fructosa, fructano, xilosa, xilooligosacáridos solubles, o una mezcla de los mismos.