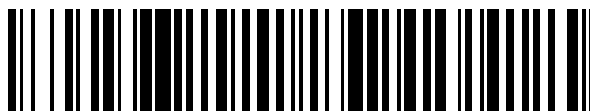


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 063**

51 Int. Cl.:

**C07C 29/149** (2006.01)

**C07C 29/17** (2006.01)

**C07C 31/20** (2006.01)

**C07D 315/00** (2006.01)

**C07D 307/08** (2006.01)

**B01J 31/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2004 E 04768927 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1678108**

54 Título: **Procedimiento homogéneo para la hidrogenación de ácidos dicarboxílicos y/o anhídridos de los mismos**

30 Prioridad:

**31.10.2003 GB 0325526**

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

**12.11.2013**

73 Titular/es:

**DAVY PROCESS TECHNOLOGY LIMITED  
(100.0%)  
20 EASTBOURNE TERRACE  
LONDON W2 6LE, GB**

72 Inventor/es:

**WOOD, MICHAEL ANTHONY;  
CRABTREE, SIMON PETER y  
TYERS, DEREK VINCENT**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

ES 2 429 063 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 homogéneo para la hidrogenación de ácidos dicarboxílicos y/o anhídridos de los mismos.

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento homogéneo para la hidrogenación de ácidos dicarboxílicos y/o anhídridos de los mismos. Más especialmente, se refiere a un procedimiento de hidrogenación homogéneo continuo que posibilita un modo eficiente y rentable de recuperar el producto de la reacción. De la manera más especial, se refiere a un procedimiento homogéneo para la producción de butanodiol, tetrahidrofurano y/o  $\gamma$ -butirolactona a partir de ácido maleico o de anhídridos maleicos.

10 **[0002]** Se conocen muchos sistemas catalizadores adecuados para uso en la hidrogenación de ácidos carboxílicos, anhídridos de ácido, ésteres o amidas. Tradicionalmente, tales reacciones se llevan a cabo con catalizadores heterogéneos y con frecuencia a altas temperaturas y presiones. Una desventaja de estos sistemas catalizadores heterogéneos es que muchos de ellos no toleran materias primas ácidas y, por lo tanto, tienen un uso limitado.

15 **[0003]** Por ejemplo, aunque se han desarrollado sistemas catalizadores a base de cobre para uso en la producción de butanodiol, tetrahidrofurano y/o  $\gamma$ -butirolactona, estos no toleran materias primas ácidas y acuosas y, por lo tanto, la reacción debe llevarse a cabo a partir de anhídrido maleico, que debe esterificarse antes de poder llevar a cabo la reacción. Estas etapas adicionales en el procedimiento aumentan los costes de procesamiento y disminuyen su rentabilidad. Para abordar esta cuestión se han hecho muchas sugerencias para integrar la producción de anhídrido maleico con la hidrogenación de dicho anhídrido maleico para dar los productos deseados.

20 **[0004]** Para superar este proceso se han desarrollado sistemas de metales preciosos heterogéneos que permiten el uso de un material de partida ácido en presencia de agua. Sin embargo, estos requieren el uso de combinaciones exóticas de metales, que implican altos costes tanto para la producción del catalizador como para su reciclado.

25 **[0005]** Se han hecho sugerencias relativas al uso de catalizadores soportados de rutenio y de rutenio y estaño para la producción de butanodiol, tetrahidrofurano y/o  $\gamma$ -butirolactona. Aunque algunos de estos son capaces de reducir corrientes ácidas acuosas, generalmente, la productividad de éteres es baja y en los casos en que el éter es el producto deseado, ha de incluirse un segundo reactor para convertir los dioles producidos en los éteres cíclicos, lo que aumenta el coste de la reacción. Pueden encontrarse ejemplos de estos sistemas catalizadores en los documentos US 5426246, WO 01/34543, US 5969194, US 5985789, US 6008384, US 5478952, WO 92/02298, US 4973713, US 5196602, US 4827001 y US 4301077.

30 **[0006]** Con el fin de superar este problema, se han sugerido catalizadores a base de sistemas de rutenio y fosfina para la hidrogenación de ácidos carboxílicos y sus derivados. Algunos ejemplos de estos sistemas catalizadores incluyen los descritos en los documentos US 5047561, US 5079372, US 5580991, US 5077442, US 5021589, US 4931573, US 4892955, "Hydrogenation reaction of carboxylic anhydrides catalyzed by a new and highly active cationic ruthenium complex", Y-Hara y col., Chem. Lett. (1991) 553, US 3957827, US 4485245 y US 4480115.

35 **[0007]** Sin embargo, aunque los sistemas descritos en estos documentos proporcionan procedimientos que en general hacen posible de manera adecuada la realización de reacciones de hidrogenación, presentan, de hecho, ciertas desventajas e inconvenientes. En particular, requieren que la reacción de hidrogenación se lleve a cabo en ausencia de agua, ya que se cree que toda presencia de agua inhibe el catalizador o reduce significativamente la velocidad de reacción. Por ejemplo, en el documento US 5047561 se usa un disolvente orgánico y se afirma que la cantidad de agua presente debe controlarse y no superar el 1% en peso. En "Hydrogenation reaction of carbonyl compounds catalyzed by cationic ruthenium complexes", H-Inagaki y col., Science and Technology of Catalysis (1994) 327, se explica que la presencia de agua retrasa la reacción de hidrogenación de anhídrido succínico en presencia de un complejo de rutenio y trialkilfosfina y en presencia de un promotor y que es necesario eliminar el agua producida por la hidrogenación en la corriente de gas y, en los documentos US 3957827 y US 4485245, se usan captadores para eliminar toda el agua producida en la reacción con el fin de mejorar el rendimiento y la productividad.

45 **[0008]** Muchos de estos sistemas catalizadores conocidos requieren también la presencia de un promotor para aumentar la selectividad y la actividad del catalizador de rutenio. Algunos ejemplos de estos sistemas incluyen los descritos en los documentos US 5079372 y US 4931573, en los que las reacciones se llevan a cabo en presencia de un disolvente orgánico y se requiere un metal seleccionado de los grupos IVA, VA y III como promotor.

50 **[0009]** Otro ejemplo del uso de un promotor puede encontrarse en el documento US 5077442. En este caso se usa un compuesto fosforoso para promover la selectividad y la conversión. Este documento expone que toda el agua producida en la reacción se elimina de la zona de reacción, ya que se considera que la presencia de agua

disminuye la selectividad y la conversión.

**[0010]** Otro promotor adecuado descrito es una base conjugada de un ácido y a este respecto puede hacerse referencia a los documentos US 5021589 y US 4892955. En este último caso, se señala que los componentes del sistema catalizador son sensibles a hidrólisis en las condiciones de reacción y que se requirió una purga de hidrógeno para eliminar el agua producida durante la reacción.

**[0011]** El documento US 5478952 desvela catalizadores de hidrogenación mejorados, que constan esencialmente de rutenio y renio reducidos sobre un soporte de carbono y muy dispersados, y procedimientos para la preparación y el uso de los mismos.

**[0012]** Aunque, en cierta medida, estos procedimientos proporcionan sistemas catalizadores adecuados, todavía existe la necesidad de un procedimiento alternativo que permita la hidrogenación eficiente de ácidos carboxílicos y/o sus derivados con buena conversión y selectividad en la obtención de los productos deseados. Según se detalla en la solicitud pendiente de tramitación n° WO 03093208, se ha establecido que la presencia de agua no solo no es desventajosa sino que, de hecho, ofrece ventajas positivas.

**[0013]** Hemos establecido ahora que puede obtenerse un procedimiento rentable para la producción de éteres cíclicos, lactonas y dioles a partir de ácidos o anhídridos dicarboxílicos, en el que la presencia de agua permite utilizar condiciones de reacción en las que el producto deseado puede retirarse continuamente del reactor con el uso de una tasa de arrastre con hidrógeno muy inferior a la que podía alcanzarse hasta ahora.

**[0014]** Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento homogéneo para la producción de butanodiol, tetrahidrofurano y/o  $\gamma$ -butirolactona por hidrogenación de uno o más de entre un ácido dicarboxílico  $C_4$ , un mono o diéster de un ácido dicarboxílico  $C_4$  y un anhídrido  $C_4$  en presencia de un catalizador que comprende:

- (a) rutenio, rodio, hierro, osmio o paladio; y
- (b) una fosfina orgánica;

en que la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de al menos el 1% en peso de agua y en que la reacción se lleva a cabo a una presión de 3.550 kPa a 13.890 kPa y a una temperatura de 200°C a 300°C, de modo que se usan de 1 mol a 10 mol de hidrógeno para el arrastre de 1 mol de producto del reactor.

**[0015]** En particular, el procedimiento de la presente invención es un procedimiento continuo que comprende las etapas de:

- (a) suministro del ácido y/o el anhídrido dicarboxílico al reactor de hidrogenación;
- (b) hidrogenación del ácido y/o el anhídrido dicarboxílico;
- (c) recuperación del producto en una corriente de hidrógeno;
- (d) separación del producto de la corriente de hidrógeno;
- (e) reciclado de la corriente de hidrógeno al reactor;
- (f) separación de todo el catalizador eliminado y reciclado del catalizador al reactor; y
- (g) recuperación del producto.

**[0016]** Para los fines de la presente invención, el término "ácido dicarboxílico" incluye a la vez ácidos dicarboxílicos y derivados de los mismos como mono y diésteres. El ácido y/o el anhídrido dicarboxílico pueden estar saturados o insaturados.

**[0017]** El ácido y/o el anhídrido dicarboxílico son un ácido o un anhídrido dicarboxílico  $C_4$ , de modo que el procedimiento es un procedimiento para la producción de butanodiol, tetrahidrofurano y/o  $\gamma$ -butirolactona. Cuando se produce  $\gamma$ -butirolactona en la reacción de hidrogenación, esta puede recuperarse o reciclarse al reactor de hidrogenación. El procedimiento puede incluir una etapa para la separación de coproductos.

**[0018]** Los materiales de partida  $C_4$  adecuados incluyen ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido succínico y anhídrido succínico. Estos materiales de partida pueden obtenerse de cualquier fuente adecuada. El ácido y el anhídrido maleico pueden producirse de cualquier modo adecuado, por ejemplo, por la oxidación de butano o benceno. Con frecuencia, el anhídrido maleico se recupera por condensación parcial y/o en un absorbedor. Si se usa agua en el absorbedor, parte o todo el anhídrido se convertirá en el ácido. El agua, el ácido y/o el anhídrido mezclados pueden ser proporcionados por el absorbedor al reactor sin necesidad de una etapa de separación. Si el ácido está absorbido en un disolvente como *N*-metilpirrolidona, puede suministrarse directamente al reactor y el disolvente puede recuperarse al final del reactor.

**[0019]** Cuando el suministro de partida es ácido succínico, este puede producirse por la fermentación de

aldosa. El ácido succínico puede suministrarse al reactor puro, en disolución acuosa o en disolución en un disolvente adecuado. De nuevo, el disolvente, como *N*-metilpirrolidona, puede suministrarse directamente al reactor y puede recuperarse al final del reactor.

5 [0020] El suministro puede ser puro o impuro. Por ejemplo, puede haber impurezas orgánicas presentes, como aquellas asociadas con la producción, por ejemplo, de ácido y/o anhídrido maleico, como ácido acético, ácido fumárico y/o ácido acrílico, que no afectarán al funcionamiento del catalizador. Cuando hay ácido acético, ácido fumárico y/o ácido acrílico presentes, estos puede reducirse en las condiciones de reacción de la presente invención. Así, por ejemplo, el ácido acrílico puede hacerse reaccionar para formar ácido propiónico, propanol y ésteres de los mismos.

10 [0021] Con un "procedimiento homogéneo" queremos indicar que el catalizador se disuelve en el disolvente para la reacción y que al menos parte del agua presente y al menos parte del ácido y/o el anhídrido dicarboxílico deben estar en la fase del catalizador. Si hay exceso de agua y/o del ácido y/o el anhídrido dicarboxílico, dicho exceso puede formar una fase separada de la que comprende el catalizador. De manera adicional o alternativa, el producto puede formar una fase separada.

15 [0022] Cuando el ácido y/o el anhídrido dicarboxílico son solubles en agua, el agua puede estar presente como disolvente para la reacción. Alternativamente, puede usarse un disolvente. Cuando se usa un disolvente, el agua puede estar presente como aditivo en el disolvente o puede generarse *in situ*. En otro planteamiento alternativo, el ácido o su derivado o el producto de la reacción pueden ser el disolvente.

20 [0023] Cuando el ácido dicarboxílico y/o el anhídrido del mismo es insoluble en agua, como por ejemplo, ácidos dicarboxílicos y ésteres de mayor contenido de carbono, el reactante o el producto pueden ser el disolvente para la reacción o puede usarse un disolvente orgánico y el agua puede estar presente como aditivo. En este caso, puede estar presente en el disolvente en una cantidad desde aproximadamente el 1% hasta el límite de solubilidad del agua en el disolvente. Puede haber agua adicional presente en una fase acuosa separada.

25 [0024] En un planteamiento alternativo, el agua puede producirse *in situ* como producto secundario de la hidrogenación. Cuando el agua se genera *in situ*, para obtener un máximo beneficio, el agua debe generarse en los primeros ciclos de la reacción. Cuando el agua ha de generarse *in situ*, puede añadirse inicialmente una cantidad de agua para cubrir los requerimientos del sistema hasta que se haya generado el agua suficiente.

30 [0025] Por lo tanto, se entenderá que el procedimiento de la presente invención ofrece ventajas sustanciales con respecto a los planteamientos de la técnica anterior, ya que no es necesario eliminar el agua de ningún reactante antes del inicio de la reacción e incluso puede ser el disolvente. Además, tampoco se necesita eliminar del reactor el agua que se produzca en la reacción. De este modo, los procedimientos conocidos se simplifican, lo que tendrá implicaciones en el coste. Además, el uso de las condiciones de reacción especificadas hará posible retirar el producto deseado del reactor de manera rentable.

35 [0026] La reacción puede tener lugar en uno o más reactores que generalmente se operan en serie. Los reactores pueden ser reactores de tipo tanque agitado. Cuando se usan varios reactores, típicamente, el producto se retirará del último reactor y, preferentemente, el catalizador y el hidrógeno se reciclan de vuelta al primer reactor junto con cualquier material de partida sin reaccionar o productos intermedios.

40 [0027] La presión de la reacción es de 3.550 kPa a 13.890 kPa, en que se prefieren especialmente presiones en la región de 6.300 kPa. La temperatura de la reacción de hidrogenación es de 200°C a 300°C, en que se prefieren especialmente temperaturas en el intervalo de 240°C a 250°C.

45 [0028] Según se detalla anteriormente, en estas condiciones de reacción pueden usarse menores tasas de reciclado de gas para retirar el producto de la reacción. Por ejemplo, a una temperatura de 240°C y a una presión de 7.000 kPa solo se necesita 1,0 mol de gas para retirar 1 mol del producto tetrahydrofurano. Esto contrasta fuertemente con un procedimiento llevado a cabo a 120°C (como se usaría convencionalmente en la técnica anterior), en el que se requieren 33,5 mol de gas para retirar 1 mol de producto. En los procedimientos de hidrogenación comerciales, los costes de capital y los costes de operación, en particular la energía y otras necesidades de instalaciones, quedan determinados fundamentalmente por la tasa de flujo del gas. El tamaño de los compresores, los intercambiadores de calor y las tuberías de interconexión queda dictado por la tasa de flujo del gas y, por lo tanto, una reducción de la tasa de flujo requerida para retirar el producto hará posible una reducción de los costes de capital y de los costes de operación.

50 [0029] En las condiciones de operación de la presente invención, puede señalarse una ventaja adicional. Sin el deseo de limitarse a ninguna teoría, se cree que en la reacción del ácido o el anhídrido maleico para la formación de butanodiol, tetrahydrofurano y/o  $\gamma$ -butirolactona, en las condiciones de reacción, si se desea, todo el butanodiol puede convertirse rápidamente *in situ* en tetrahydrofurano en el reactor. Esto puede ser necesario, ya que el

tetrahidrofurano es un producto final deseable y también porque la retirada del tetrahidrofurano puede resultar más fácil que la de los coproductos. Sin embargo, deberá entenderse que la distribución relativa entre butanodiol, tetrahidrofurano y/o  $\gamma$ -butirolactona puede alterarse cambiando la fosfina usada para el catalizador y controlando la concentración de los ácidos orgánicos libres en el reactor.

5 **[0030]** Otra ventaja más de la presente invención es que, con la baja tasa de arrastre con hidrógeno que se alcanza en la presente invención, en un procedimiento para la formación de butanodiol, tetrahidrofurano y/o  $\gamma$ -butirolactona solo pueden recuperarse agua, tetrahidrofurano e impurezas de bajo punto de ebullición. El butanodiol, la  $\gamma$ -butirolactona, el ácido succínico, etc. permanecerán predominantemente en el reactor, en el que seguirán convirtiéndose en tetrahidrofurano. Por lo tanto, no solo aumenta el rendimiento del tetrahidrofurano deseado, sino que se evitan los costes relacionados con la necesidad de separar los coproductos.

10 **[0031]** En un planteamiento, puede usarse un refrigerador en el gas de salida del reactor para reducir aún más la producción de  $\gamma$ -butirolactona.

15 **[0032]** Además, hemos encontrado que la presencia de agua es beneficiosa en cuanto a la estabilidad del catalizador. Se señala que en los sistemas de la técnica anterior tiene lugar una descarbonilación, por ejemplo, de los alcoholes producto o de los aldehídos intermedios y el monóxido de carbono formado inhibe fuertemente el catalizador. Para superar esto, en los planteamientos de la técnica anterior es habitual eliminar el monóxido de carbono e incluir una unidad de metanación en la instalación para encargarse del reciclado del gas de escape al reactor. Sin embargo, esto no es necesario en el procedimiento de la presente invención.

20 **[0033]** Sin el deseo de limitarse a ninguna teoría, se cree que la presencia de agua permite que se produzca una reacción secundaria en el reactor de hidrogenación, en la que todo el monóxido de carbono producido reacciona con el agua para formar dióxido de carbono e hidrógeno por medio de la reacción de desplazamiento de agua. El dióxido de carbono y el hidrógeno pueden reaccionar posteriormente para formar metano. Estos gases pueden eliminarse fácilmente del sistema de reacción, con lo que se reducen los costes del procedimiento de hidrogenación. Por lo tanto, este sistema no solo proporciona un procedimiento de hidrogenación rentable, sino que también evita la necesidad de contar con una unidad de metanación separada en el sistema de reciclado para los gases de escape.

25 **[0034]** Otra ventaja más de la presente invención es que la eliminación del monóxido de carbono según se detalla anteriormente permite una eficaz regeneración del catalizador. Por lo tanto, el procedimiento ofrece una prolongación de la vida del catalizador, lo que a su vez mejora la economía de la reacción.

30 **[0035]** La reacción de desplazamiento de agua requiere de hecho calor para su inicio. Cuando el ácido y/o el anhídrido carboxílico o el producto de la hidrogenación no son térmicamente estables a la temperatura de iniciación, el procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo de manera que se permite que el catalizador sea inhibido por la presencia del monóxido de carbono generado, la fracción térmicamente inestable se elimina y entonces se aumenta el calor en presencia del hidrógeno, de tal modo que pueda tener lugar la reacción de desplazamiento de agua para reactivar el catalizador y continuar la reacción. De este modo, el procedimiento puede aplicarse a una amplia gama de ácidos con una vida prolongada del catalizador.

35 **[0036]** Otra ventaja más de la presente invención es que no se requiere la adición de sales tamponantes del tipo usado en la técnica anterior para estabilizar el catalizador y, además, generalmente no se requieren promotores que en algunas circunstancias pueden ser incluso perjudiciales. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en ausencia de haluros.

40 **[0037]** Según se describe anteriormente, cuando los ácidos y/o anhídridos dicarboxílicos son solubles en agua, el agua puede actuar como disolvente. Sin embargo, el procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo en ausencia de un disolvente, es decir, el material de partida o el producto de la reacción pueden ser un disolvente para la reacción. Sin embargo, si se usa un disolvente, puede seleccionarse cualquier disolvente adecuado y algunos ejemplos de disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a dietiléter, tetrahidrofurano, dimetiléter de etilenglicol, dioxano, *N*-ciclohexilpirrolidona, *N*-metilcaprolactama, 2-propanol, 2-butanol, alcoholes secundarios, alcoholes terciarios o tolueno, en que se prefieren especialmente tetrahidrofurano y otros éteres.

45 **[0038]** El catalizador preferido de la presente invención es un catalizador de rutenio y fosfina. Generalmente, el rutenio se proporciona como un compuesto de rutenio, aunque no se prefieren los haluros. Los compuestos adecuados son aquellos que pueden convertirse en la especie activa en las condiciones de reacción e incluyen nitratos, sulfatos, carboxilatos,  $\beta$ -dicetonas y carbonilos. También pueden usarse óxido de rutenio, rutenatos de carbonilo y compuestos complejos de rutenio, incluidos complejos hidruro de rutenio y fosfina. Algunos ejemplos específicos incluyen, pero no se limitan a nitrato de rutenio, dióxido de rutenio, tetróxido de rutenio, dihidróxido de rutenio, acetilacetato de rutenio, acetato de rutenio, maleato de rutenio, succinato de rutenio, tris(acetilacetona)rutenio, pentacarbonilrutenio, tetracarbonilrutenio dipotásico, ciclopentadienildicarbonilrutenio, tetrahidrurodecacarboniltetrarrutenio, dióxido de rutenio, tetróxido de rutenio, dihidróxido de rutenio, bis(tri-n-

butilfosfina)tricarbonilrutenio, dodecacarbonilrutenio, tetrahidruodecacarboniltetrarrutenio y hidruotritrutenato de undecacarbonilo. Cuando el catalizador ha de estar formado por rodio, hierro, osmio o paladio, pueden usarse los compuestos correspondientes.

5 **[0039]** El compuesto de rutenio puede estar presente en cualquier cantidad adecuada. Sin embargo, preferentemente, está presente en una cantidad de 0,0001 a 5 mol, preferentemente de 0,005 a 1 mol, como rutenio por litro de disolución de reacción.

10 **[0040]** Puede usarse cualquier fosfina adecuada. Pueden usarse compuestos que proporcionan ligandos tridentados, bidentados y monodentados. Cuando el metal es rutenio, se prefieren especialmente fosfinas tridentadas. Algunos ejemplos de compuestos de fosfina adecuados incluyen trialquilfosfinas, dialquilfosfinas, monoalquilfosfinas, triarilfosfinas, diarilfosfinas, monoarilfosfinas, diarilmonoalquilfosfinas y dialquilmonoarilfosfinas. Algunos ejemplos específicos incluyen, pero no se limitan a tris-1,1,1-(difenilfosfinometil)metano, tris-1,1,1-(difenilfosfinometil)etano, tris-1,1,1-(difenilfosfinometil)propano, tris-1,1,1-(difenilfosfinometil)butano, tris-1,1,1-(difenilfosfinometil)-2,2-dimetilpropano, tris-1,3,5-(difenilfosfinometil)ciclohexano, tris-1,1,1-(díciclohexilfosfinometil)etano, tris-1,1,1-(dimetilfosfinometil)etano, tris-1,1,1-(dietilfosfinometil)etano, 1,5,9-trietil-1,5,9-trifosfaciclododecano, 1,5,9-trifenil-1,5,9-trifosfaciclododecano, bis-(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina, bis-1,2-(difenilfosfino)etano, bis-1,3-(difenilfosfino)propano, bis-1,4-(difenilfosfino)butano, bis-1,2-(dimetilfosfino)etano, bis-1,3-(dietilfosfino)propano, bis-1,4-(díciclohexilfosfino)butano, triciclohexilfosfina, trioctilfosfina, trimetilfosfina, tripiridilfosfina y trifenilfosfina, en que se prefiere especialmente tris-1,1,1-(difenilfosfinometil)etano. Se obtienen resultados especialmente ventajosos con el uso de fosfinas tridentadas facialmente protegidas, en que se prefieren especialmente tris-1,1,1-(diarilfosfinometil)alcano y tris-1,1,1-(dialquilfosfinometil)alcano.

25 **[0041]** El catalizador puede preformarse o generarse *in situ*. Cuando ha de usarse una fosfina rica en electrones como tris-1,1,1-(dietilfosfinometil)etano, puede ser preferible preformar el complejo en ausencia de agua antes de comenzar el procedimiento de la presente invención.

30 **[0042]** El compuesto de fosfina puede estar presente en cualquier cantidad adecuada. Sin embargo, preferentemente está presente en una cantidad de 0,0001 a 5 mol, preferentemente de 0,005 a 1 mol, como fosfina por litro de disolución de reacción.

35 **[0043]** Se entenderá que el procedimiento de la presente invención es especialmente adecuado para uso en un sistema continuo, ya que el catalizador no se envenena por monóxido de carbono o si se produce un envenenamiento de esta manera, el catalizador puede regenerarse por reacción con el agua.

**[0044]** Cuando se retira el catalizador del reactor, por ejemplo, con una corriente de retirada del producto, puede reciclarse al reactor de cualquier modo adecuado.

40 **[0045]** La presente invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos, que no se pretende que sean limitantes del alcance de la invención.

**[0046]** El ejemplo 1 ilustra que el ácido maleico puede hidrogenarse satisfactoriamente en presencia de agua.

45 **[0047]** Se transfirieron acetilacetato de rutenio(III) (0,46 mmol, 0,181 g), 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (triphos) (6,1 mmol, 0,38 g), agua (71 g) y ácido maleico (Fluka, 20,2 g) a un autoclave Parr de Hastelloy de 300 ml. Este se cerró y se purgó con hidrógeno antes de presurizarlo a 4.930 kPa con hidrógeno y calentarlo a 250°C. Una vez alcanzados los 250°C, el reactor se rellenó con hidrógeno hasta una presión de 7.000 kPa y esta presión se mantuvo durante toda la reacción por medio de un flujómetro de masa que registraba la cantidad de hidrógeno añadido. Al final de la reacción, se aisló el suministro de hidrógeno y el reactor se enfrió. El gas del espacio de cabeza se analizó a temperatura ambiente mediante un analizador de gases de refinería Pye-Unicam, antes de su escape. El producto se retiró del reactor y se pesó (91,42 g). La conversión del ácido maleico se determinó por valoración del producto líquido con hidróxido de sodio 0,1 M (>99,9%). El agua y el análisis orgánico se determinaron con un cromatógrafo de gases HP equipado con un detector micro-TCD (% en peso): agua (86,52), propanol (0,84), tetrahidrofurano (7,02), ácido propiónico (0,14),  $\gamma$ -butirolactona (2,47), butanodiol (2,83); lo que dio una selectividad molar total para hidrofurano del 51,1%, para  $\gamma$ -butirolactona del 15,1% y para butanodiol del 16,5%.

60 **[0048]** El ejemplo comparativo 1 demuestra que en las condiciones de reacción preferidas la adición de sales de sodio de ácidos fuertes es perjudicial para la reacción, al reducir a la vez la conversión y la selectividad. El ejemplo 1 se repitió, con la diferencia de que se añadieron dos equivalentes molares de *p*-toluenosulfonato de sodio. Al final de la reacción se recuperó un sólido blanco (ácido succínico, 13,9 g) y los productos líquidos (82,5 g) se analizaron por cromatografía de gases y resultaron ser (% en peso) agua (95,90), propanol (0,10), tetrahidrofurano (0,09), ácido propiónico (1,478),  $\gamma$ -butirolactona (1,67), butanodiol (0,38); lo que dio una selectividad molar total para tetrahidrofurano del 2,43%, para  $\gamma$ -butirolactona del 38,25% y para butanodiol del 8,26%. Por lo tanto, la conversión se redujo al 33,49% molar. El ejemplo 2 ilustra la hidrogenación directa de ácido succínico en presencia de un

disolvente.

- 5 **[0049]** En el ejemplo 2 se repitió el ejemplo 1 con la diferencia de que el ácido maleico se sustituyó por ácido succínico (20,03 g), se incluyó 1-metil-2-pirrolidona (20,61 g) como disolvente y se usaron 49,86 g de agua. Los productos se analizaron al final de la reacción y resultaron ser (% en peso) agua (67,43), propanol (0,14), tetrahidrofurano (3,69), ácido propiónico (0,15),  $\gamma$ -butirolactona (3,87), butanodiol (5,22); lo que dio una selectividad total para tetrahidrofurano del 32,55%, para  $\gamma$ -butirolactona del 42,91% y para butanodiol del 9,57% y una conversión superior al 88%.
- 10 **[0050]** El ejemplo 3 ilustra el uso de otras fosfinas tridentadas facialmente coordinadas.
- 15 **[0051]** Se cargaron  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  (2,541 g), tris-1,1,1-(difenilfosfinometil)etano (2,00 g) y *N*-metilpirrolidona (153 g) en un autoclave de Hastelloy C de 300 ml en atmósfera de argón y después se calentaron a 200°C durante 30 minutos para preformar el catalizador. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, con la diferencia de que se añadieron 15,89 g de *N*-metilpirrolidona en lugar de acetilacetato de rutenio y triphos. Los productos se analizaron al final de la reacción y resultaron ser (% en peso) agua (61,43), propanol (0,14), tetrahidrofurano (3,69), ácido propiónico (0,15),  $\gamma$ -butirolactona (3,87), butanodiol (5,22); lo que dio una selectividad total para tetrahidrofurano del 30,49%, para  $\gamma$ -butirolactona del 26,81% y para butanodiol del 34,57% y una conversión superior al 99%.
- 20 **[0052]** El ejemplo 4 ilustra que la catálisis puede realizarse de manera continua.
- 25 **[0053]** El reactor continuo constó de un reactor de Hastelloy de 800 ml, equipado con un accionamiento Parr Magana, agitador de inducción de gas, deflectores y termopozo. El hidrógeno (gas de arrastre) se suministró al reactor por medio de un controlador térmico de flujo másico Bronkhorst. El nitrógeno se redujo hasta la presión deseada y se suministró al reactor según fuera necesario a través de una válvula de aguja. Se suministraron al reactor el 30% en peso de una disolución de ácido maleico y agua desionizada por medio de dos bombas Concept PUIII Constametric. Durante la operación se añadió la disolución de ácido maleico a una velocidad constante, mientras que el agua desionizada solo se añadió para mantener el nivel en el reactor. El nivel en el reactor se monitorizó por la diferencia de temperatura y después se procesó con un controlador Moore 351 para accionar la bomba Constametric de agua desionizada. Se añadió un exceso de gas con respecto al requerido en la reacción y el exceso se retiró con los productos volátiles a través de una línea de transferencia calentada. Los productos volátiles se condensaron en un condensador y se recogieron en un recipiente de recogida. El exceso de gas se eliminó a través de un regulador de contrapresión.
- 35 **[0054]** Se transfirieron al reactor acetilacetato de rutenio(III) (0,91 mol, 0,3606 g) y tris-1,1,1-(difenilfosfinometil)etano (1,1 mmol, 0,7081 g), 156,9. Este se cerró, se purgó con nitrógeno antes de presurizarlo a 6.300 kPa con nitrógeno y esta presión se estableció como punto fijo para el regulador de contrapresión, el agitador comenzó a agitar a 1.000 rpm y el reactor se calentó 200°C. Una vez alcanzados los 200°C, el reactor se mantuvo durante 30 minutos. Se bombearon al reactor 150 g de una disolución de ácido maleico al 30% en peso y se activó la bomba de agua para mantener el nivel en el reactor y se inició el flujo de hidrógeno a 100 l/h. Después de otra hora, la temperatura del reactor se aumentó a 250°C. Se suministró una disolución de ácido maleico al reactor a una velocidad inicial de 0,5 ml/min. Después de 228 horas en línea se habían suministrado un total de 7.126 g de ácido maleico y agua y se recuperaron 6.739 g de producto, lo que dio lugar a un balance de masas total del 95%. El producto se acumuló y analizó, el agua y el análisis orgánico se determinaron con un cromatógrafo de gases HP
- 45 equipado con un detector micro-TCD (% en peso): agua (89,17), propanol (0,17), tetrahidrofurano (4,33), ácido propiónico (0,52),  $\gamma$ -butirolactona (5,79), otros (0,02), lo que dio una selectividad molar total para hidrofurano del 34% y para  $\gamma$ -butirolactona del 59%.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento homogéneo para la producción de butanodiol, tetrahidrofurano y/o  $\gamma$ -butirolactona por hidrogenación de uno o más de entre un ácido dicarboxílico  $C_4$ , un mono o diéster de un ácido dicarboxílico  $C_4$  y un anhídrido  $C_4$  en presencia de un catalizador que comprende:
- (a) rutenio, rodio, hierro, osmio o paladio; y  
(b) una fosfina orgánica;
- en que la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de al menos el 1% en peso de agua y en que la reacción se lleva a cabo a una presión de 3.550 kPa a 13.890 kPa y a una temperatura de 200°C a 300°C, de modo que se usan de 1 mol a 10 mol de hidrógeno para el arrastre de 1 mol de producto del reactor.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el procedimiento es un procedimiento continuo que comprende las etapas de:
- (a) suministro del ácido y/o el anhídrido dicarboxílico al reactor de hidrogenación;  
(b) hidrogenación del ácido y/o el anhídrido dicarboxílico;  
(c) recuperación del producto en una corriente de hidrógeno;  
(d) separación del producto de la corriente de hidrógeno;  
(e) reciclado de la corriente de hidrógeno al reactor;  
(f) separación de todo el catalizador eliminado y reciclado del catalizador al reactor; y  
(g) recuperación del producto.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en que toda la  $\gamma$ -butirolactona producida en la reacción de hidrogenación se recicla al reactor de hidrogenación.
4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 ó 3, en que el ácido o el anhídrido dicarboxílico  $C_4$  es ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido maleico, ácido succínico o anhídrido succínico.
5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el agua está presente como disolvente para la reacción.
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que uno o los dos reactantes o el producto son el disolvente para el catalizador.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en que se usa un disolvente y el agua está presente como aditivo en el disolvente.
8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el agua se produce *in situ* como producto secundario de la reacción de hidrogenación.
9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en que la reacción tiene lugar en más de un reactor y los reactores se operan en serie.
10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en que la reacción se lleva a cabo a una presión de 6.300 kPa.
11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 240°C a 250°C.
12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en que el catalizador es un catalizador de rutenio y fosfina.
13. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en que el rutenio está presente en una cantidad de 0,0001 a 5 mol como rutenio por litro de disolución de reacción.
14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en que la fosfina es una fosfina tridentada.
15. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en que la fosfina se selecciona entre trialquilfosfinas, dialquilfosfinas, monoalquilfosfinas, triarilfosfinas, diarilfosfinas, monoarilfosfinas, diarilmonoalquilfosfinas y dialquilmonoarilfosfinas.



- 5 16. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en que la fosfina se selecciona entre tris-1,1,1-(difenilfosfinometil)metano, tris-1,1,1-(difenilfosfinometil)etano, tris-1,1,1-(difenilfosfinometil)propano, tris-1,1,1-(difenilfosfinometil)butano, tris-1,1,1-(difenilfosfinometil)-2,2-dimetilpropano, tris-1,3,5-(difenilfosfinometil)ciclohexano, tris-1,1,1-(dicrohexilfosfinometil)etano, tris-1,1,1-(dimetilfosfinometil)etano, tris-1,1,1-(dietilfosfinometil)etano, 1,5,9-trietil-1,5,9-trifosfaciclododecano, 1,5,9-trifenil-1,5,9-trifosfaciclododecano, bis-(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina, bis-1,2-(difenilfosfino)etano, bis-1,3-(difenilfosfino)propano, bis-1,4-(difenilfosfino)butano, bis-1,2-(dimetilfosfino)etano, bis-1,3-(dietilfosfino)propano, bis-1,4-(dicrohexilfosfino)butano, triciclohexilfosfina, trioctilfosfina, trimetilfosfina, tripiridilfosfina y trifenilfosfina.
- 10 17. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en que la fosfina se selecciona entre tris-1,1,1-(diarilfosfinometil)alcano y tris-1,1,1-(dialquilfosfinometil)alcano.
- 15 18. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en que la fosfina está presente en una cantidad de 0,0001 mol a 5 mol como fosfina por litro de disolución de reacción.
19. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en que el catalizador se regenera en presencia de agua e hidrógeno.