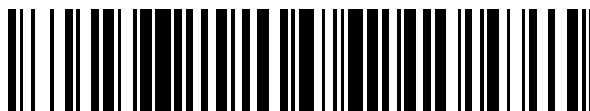


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 883**

51 Int. Cl.:

C07D 307/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2010 E 10714128 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2417116**

54 Título: **Procedimiento de hidrogenación para la preparación de tetrahidrofurano y derivados alquilados del mismo**

30 Prioridad:

07.04.2009 US 167413 P

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

12.05.2014

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)**

**1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**HUTCHENSON, KEITH, W. y
SENGUPTA, SOURAV, KUMAR**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 459 883 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 de hidrogenación para la preparación de tetrahidrofurano y derivados alquilados del mismo

Campo de la técnica

5 Esta descripción se refiere a la fabricación del tetrahidrofurano y de los compuestos relacionados, y al uso industrial del mismo para la síntesis de otros materiales útiles.

Antecedentes

10 El tetrahidrofurano ("THF") y los compuestos relacionados son útiles como disolventes y como compuestos intermedios en la preparación de productos químicos industriales usados como productos farmacéuticos, herbicidas y polímeros. Por ejemplo, el tetrahidrofurano se usa para elaborar poli(tetrametilenglicol), que puede usarse alternativamente para elaborar elastómeros de poliéter-éster y elastómeros de poliuretano.

15 Los catalizadores "de esponja" metálicos tal como los catalizadores de níquel Raney® se han usado para catalizar la hidrogenación de furano para producir tetrahidrofurano, como se menciona, p. ej., en la patente de los EE.UU. nº 2.846.449. En algunos casos, el catalizador se ha activado con una pequeña cantidad de un metal catalíticamente activo adicional tal como cromo, como se menciona en "Tetrahydrofuran II, Kinetics of Hydrogenation of Furan", Wang et al., en K'o Hsueh T'ung Pao (1958) páginas 434~5; y "Tetrahydrofuran III, High Pressure Hydrogenation of Furan", Jen et al., en K'o Hsueh T'ung Pao (1958) páginas 435~7.

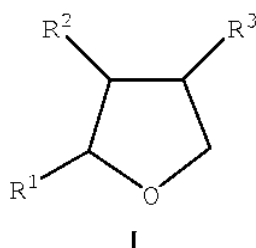
Sin embargo, se mantiene la necesidad de procedimientos de hidrogenación catalítica para producir tetrahidrofurano, y los compuestos relacionados, que tengan una mayor viabilidad comercial.

Compendio

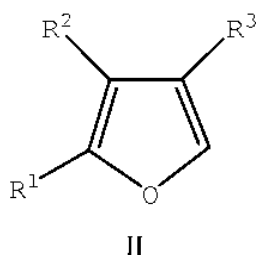
20 Las invenciones descritas en la presente memoria incluyen procedimientos para la preparación del tetrahidrofurano, y los compuestos relacionados, y para la preparación de productos en los que se puedan transformar tales tetrahidro(o sustituido)-furanos, que se mejoren por selección del catalizador.

25 Las características de ciertos de los procedimientos de esta invención se describen en la presente memoria en el contexto de una o más realizaciones específicas que combinan varias de tales características juntas. El alcance de la invención no se limita, sin embargo, a la descripción de sólo ciertas características dentro de cualquier realización específica, y la invención incluye, también, (1) una subcombinación de menos que todas las características de cualquier realización descrita, cuya subcombinación puede caracterizarse por la ausencia de las características omitidas para formar la subcombinación; (2) cada una de las características, individualmente, incluidas dentro de la combinación de cualquier realización descrita; y (3) otras combinaciones de características formadas agrupando sólo 30 características seleccionadas tomadas de dos o más realizaciones descritas, opcionalmente junto con otras características descritas en otra sección del presente documento. Algunas de las realizaciones específicas de los presentes procedimientos son las siguientes:

En una de las realizaciones de la misma, esta invención proporciona un procedimiento para la síntesis de un compuesto como el representado por la estructura de la Fórmula (I) siguiente



al poner en contacto en una mezcla de reacción un compuesto como el representado por la estructura de la Fórmula (II) siguiente



con hidrógeno en presencia de un catalizador de esponja de níquel que comprende hierro y cromo; en donde cada R^1 , R^2 , y R^3 se seleccionan, de forma independiente, de entre H y un grupo alquilo C_1 a C_4 .

- 5 En otra realización de la presente memoria, se proporciona un procedimiento para preparar un producto de la Fórmula (I), descrito anteriormente, que incluye además una etapa de someter el producto a una reacción (que incluye una reacción de multietapas) para preparar desde ella un compuesto (tal como el útil como monómero), oligómero o polímero.

Una característica ventajosa de los presentes procedimientos es la aumentada selectividad, vida útil y productividad de los catalizadores de esponja de níquel seleccionados para usar en la presente memoria.

Breve descripción de los dibujos

- 10 La Figura 1 ilustra el comportamiento en el Control A de un catalizador de esponja de níquel no activado a lo largo de cuatro series sucesivas en la hidrogenación de furano en un reactor de suspensión.

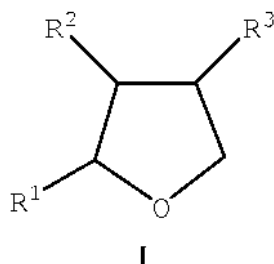
La Figura 2 ilustra el comportamiento en el Ejemplo 1 de un catalizador de esponja de níquel activado con Fe, Cr a lo largo de cinco series sucesivas en la hidrogenación de furano en un reactor de suspensión.

- 15 La Figura 3 ilustra el comportamiento en el Ejemplo 2 de un catalizador de esponja de níquel no activado y un catalizador de esponja de níquel activado con Fe, Cr, en la hidrogenación de furano en un reactor de lecho fijo.

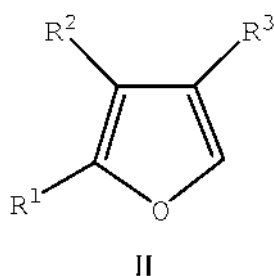
Descripción detallada

Las invenciones descritas en la presente memoria incluyen procedimientos para la preparación de tetrahidrofurano y procedimientos para la preparación de productos en los que puede transformarse el tetrahidrofurano.

- 20 En una de las realizaciones de la misma, esta invención proporciona un procedimiento para la síntesis de un compuesto como el representado por la estructura de la Fórmula (I) siguiente

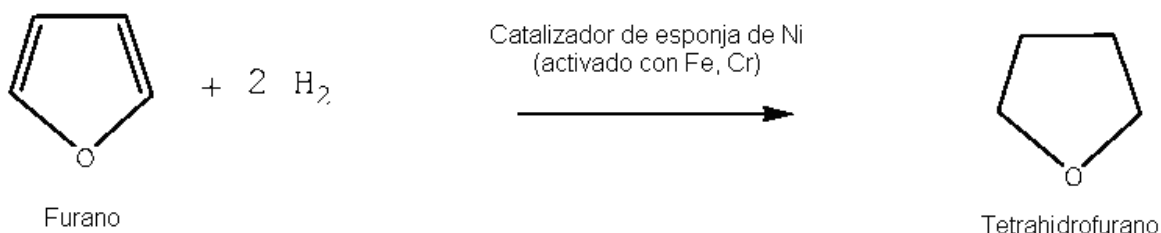


al poner en contacto un compuesto como el representado por la estructura de la Fórmula (II) siguiente

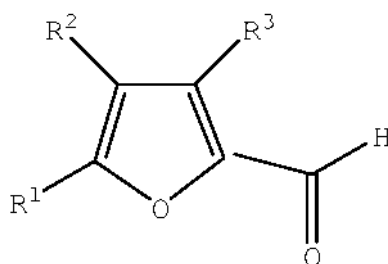


- 25 con hidrógeno, en presencia de un catalizador de esponja de níquel que contiene hierro y cromo; en donde R^1 , R^2 , y R^3 se seleccionan, cada uno de forma independiente, de entre H y un grupo alquilo C_1 a C_4 , tal como metilo, etilo, propilo, butilo y cualquier combinación de los mismos.

En una realización de los presentes procedimientos, R^1 , R^2 , y R^3 son iguales a H, en cuyo caso el producto de la Fórmula (I) es tetrahidrofurano y el compuesto de la Fórmula (II), la materia prima, es furano. La hidrogenación de furano para producir tetrahidrofurano puede en ese caso representarse mediante la siguiente ecuación:

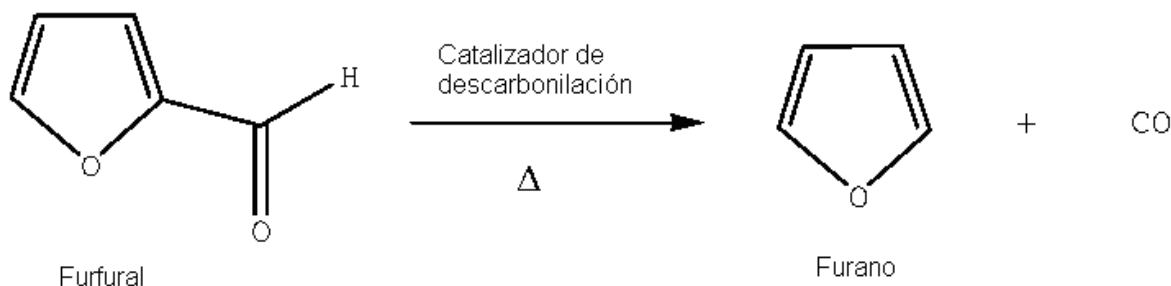


En otra realización, el compuesto de la Fórmula (II) usado como material de alimentación en los presentes procedimientos se obtiene por la descarbonilación de un compuesto como el representado por la estructura de la Fórmula (III) siguiente:



III

5 en donde R^1 , R^2 , y R^3 se definen como se ha descrito anteriormente. Todavía en otra realización de los presentes procedimientos, R^1 , R^2 , y R^3 son iguales a H, en cuyo caso el compuesto de Fórmula (III) es furfural y la reacción de descarbonilación puede representarse mediante la siguiente ecuación:



10 Una reacción de descarbonilación y los catalizadores útiles en ella son bien conocidos por el artesano.

En una realización adicional de los presentes procedimientos, el compuesto de Fórmula (III) es un derivado de un material biológico que, típicamente, es una buena fuente de hemicelulosa. Ejemplos de materiales biológicos adecuados para usar en la presente memoria con ese fin incluyen, sin limitación, la paja, mazorcas de maíz, tallos de maíz/forraje de maíz, bagazo de azúcar, maderas duras, tallos de algodón, kenaf, cascarillas de avena, y cáñamo. Cuando un compuesto de la Fórmula (II) como material de alimentación en los presentes procedimientos se obtiene de un compuesto de la Fórmula (III), especialmente cuando es furfural, el compuesto de la Fórmula (III) debe estar recién destilado antes de su uso, ya que puede oxidarse y cambiar de color, produciendo productos de oxidación indeseables de alta temperatura de ebullición.

En los presentes procedimientos, la reacción de hidrogenación es catalizada por un catalizador de esponja de níquel que incluye hierro y cromo junto con níquel en sus contenidos. En un caso de ese tipo, a menudo se dice que el catalizador de esponja de níquel es activado con o mediante hierro y cromo. Los catalizadores de esponja de níquel como se usan en la presente memoria, como hacen los catalizadores conocidos como catalizadores "de esqueleto" de níquel, catalizadores "esqueleto" de níquel y catalizadores de níquel Raney®, se refieren a catalizadores metálicos que se preparan por lixiviación de aluminio de una aleación de níquel y aluminio usando un álcali acuoso. La aleación es, típicamente, de aproximadamente un 50% de aluminio en peso antes de la lixiviación, y la mayoría, pero no la totalidad, del aluminio se elimina durante la lixiviación. El procedimiento original para preparar tales catalizadores porosos de níquel fue descubierto por Raney en 1925 con la separación del silicio de una aleación de níquel/silicio mediante una solución alcalina (como se menciona adicionalmente en la patente de EE.UU. n° 1.563.587). Posteriormente, Raney descubrió que usando aleaciones de níquel/aluminio había una mejora sobre la aleación de níquel/silicio (como se menciona adicionalmente en la patente de EE.UU. n° 1.628.190). Los catalizadores de esponja de metal pueden ser preparados por lixiviación de aleaciones de aluminio con otros

metales como, p. ej., cobalto, hierro, cobre, y otros. El término "Raney" como un descriptor de catalizadores de esponja de metal preparados por este procedimiento es una marca registrada de W. R. Grace & Co.

Los catalizadores de esponja de níquel usados en los procedimientos descritos en la presente memoria contienen pequeñas cantidades de los metales hierro y cromo; es decir, como se ha dicho anteriormente, el catalizador de esponja de níquel es activado con o por hierro y cromo. Los catalizadores de este tipo se preparan de la misma manera que los catalizadores de esponja de níquel no activados, es decir, mediante la formación de aleación de níquel, aluminio, cromo y hierro y usando, después, un álcali acuoso para separar el aluminio. En una realización, un catalizador de esponja de níquel como se usa en la presente memoria puede contener aproximadamente 0,5% a aproximadamente 6% de hierro en peso y/o aproximadamente 0,5% a aproximadamente 6% de cromo en peso, basado en el peso combinado de todos los componentes del catalizador juntos.

Un ejemplo de un catalizador comercialmente disponible adecuado para usar en los presentes procedimientos es Níquel Raney® 2400, que es un producto de W. R. Grace & Co. (Columbia, Maryland). Este es un catalizador de esponja que contiene 81,0% en peso o más de níquel, 6,0-13,0% en peso de aluminio, 2,0-3,0% en peso de hierro, y 2,0-3,0% en peso de cromo [según la información del fabricante como es informado por Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, EE.UU.)]. El catalizador de Níquel Raney® 2400 se suministra de grado de suspensión (es decir, un catalizador en polvo con un tamaño de partícula, típicamente, en el intervalo de un diámetro eficaz de 25-55 micrometros), y un catalizador similar, Níquel Raney® 2486, está disponible también en un grado de lecho fijo (es decir, gránulos de catalizador, típicamente, de un tamaño de malla estándar de 3x8).

La carga de catalizador en el reactor puede estar en una cantidad de al menos aproximadamente 1% en peso o de al menos aproximadamente 4% en peso, y aún en una cantidad de no más que aproximadamente 15% en peso o no más que aproximadamente 12% en peso, de catalizador respecto a la cantidad de compuesto de Fórmula (II) presente en base seca. La reacción puede realizarse en un disolvente tal como n-propanol, o puede usarse un exceso de compuesto de Fórmula (I) como disolvente. La mezcla de reacción puede contener aproximadamente 60 a aproximadamente 80,0% en peso de disolvente. El compuesto de Fórmula (I) usado como disolvente puede usarse en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 veces la cantidad que sería esperable que se produjera por la reacción que se realiza.

La temperatura de la reacción de hidrogenación en los presentes procedimientos puede oscilar desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 150°C. En varias realizaciones, por ejemplo, la temperatura de reacción puede oscilar desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 120°C. Dependiendo de la elección del reactor que ha de usarse, la temperatura de reacción aquí referida es, en ciertas realizaciones, la temperatura que se ha previsto para el catalizador en la zona del catalizador del reactor. Una temperatura en estos intervalos se proporciona, por ejemplo, calentando las diversas partes del reactor desde una fuente externa a él, en particular un elemento de calentamiento diseñado para rodear y calentar la zona del catalizador del reactor, y por ello el propio catalizador. La temperatura así seleccionada existe en la zona del catalizador del reactor con ocasión de cuando el compuesto de Fórmula (II) se pone en contacto con el catalizador. En otras varias realizaciones, el reactor puede estar equipado con un serpentín refrigerante externo que está conectado a un baño de agua recirculante, y una funda de calentamiento eléctrico puede montarse alrededor del reactor y del serpentín refrigerante.

Alternativamente, sin embargo, en otras realizaciones, la reacción puede llevarse a cabo en un reactor adiabático en donde la elevada temperatura de reacción de, por ejemplo, aproximadamente 100°C a aproximadamente 120°C, se logra por el calor de reacción exotérmico.

La reacción se realiza generalmente a una presión de hidrógeno de aproximadamente 200 a aproximadamente 2.500 psig (1,4 a 17,2 MPa), y en una realización puede realizarse a una presión de hidrógeno de aproximadamente 500 a 1.000 psig (3,4 a 6,9 MPa). La presión debe ser bastante alta para saturar rápidamente el compuesto líquido de Fórmula (II) con hidrógeno en el reactor. Una presión de consigna de hidrógeno puede mantenerse como una condición constante durante el transcurso de la reacción suministrando hidrógeno desde un recipiente de almacenamiento a alta presión mediante un regulador de presión.

El hidrógeno se mezcla en una mezcla de reacción con el compuesto de la Fórmula (II) en una relación de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 moles de hidrógeno por mol del compuesto de Fórmula (II), es decir, desde aproximadamente una cantidad estequiométrica de hidrógeno hasta aproximadamente un exceso molar de 100% de hidrógeno. En otra realización, el hidrógeno se mezcla con el compuesto de la Fórmula (II) en una relación de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 3,0 moles de hidrógeno por mol del compuesto de Fórmula (II), es decir, desde aproximadamente un 20% hasta aproximadamente un 50% de exceso molar de hidrógeno. El uso de un exceso molar de hidrógeno parece ayudar a impedir la desactivación del catalizador. El reactor puede mantenerse a la temperatura y presión prescritas hasta que el consumo de hidrógeno disminuye, evidenciado por una presión uniforme en el recipiente de suministro de hidrógeno. Los tiempos de reacción típicos son del orden de una a tres horas.

Reactores adecuados para usar en los presentes procedimientos incluyen reactores de suspensión agitados; reactores de lecho fluidizado; y reactores de lecho fijo, y reactores de tubería, tubular u otros de tipo pistón (y similares) en los que las partículas de catalizador se mantienen en su lugar y no se mueven con respecto al marco

de residencia fijado. Los reactivos pueden hacerse circular en y a través de los reactores tales como los de una base en continuo para dar un flujo continuo correspondiente de producto en el extremo aguas abajo del reactor. Estos y otros reactores adecuados se describen de forma más particular, por ejemplo, en Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, 2ª edición, Prentice-Hall Inc. (1992). La reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo en modo continuo o por lotes. Normalmente, se lleva a cabo en continuo.

El procedimiento puede suponer también purificar el producto de la Fórmula (I) mediante una etapa adicional tal como la destilación. El producto de la Fórmula (I) puede ser suministrado, por ejemplo, en una columna de destilación para separar el compuesto de Fórmula (II) sin reaccionar y otras impurezas que puedan estar presentes, y el producto destilado puede después aislarse y recuperarse.

El producto puede, sin embargo, ser sometido también con o sin la recuperación de la mezcla de reacción a etapas adicionales para transformarlo en otro producto tal como otro compuesto (tal como un tipo útil, por ejemplo, como un monómero), o un oligómero o un polímero. Otra realización del presente procedimiento proporciona por eso un procedimiento para transformar el producto de Fórmula (I), a través de una reacción (incluida una reacción en multi-etapas), en otro compuesto, o en un oligómero o en un polímero. Por ejemplo, el producto tetrahidrofurano de la Fórmula (I) puede elaborarse a partir del compuesto furano de la Fórmula (II) mediante un procedimiento tal como el descrito anteriormente, y usarse después para la preparación de politetrametileno éter glicol, que alternativamente puede hacerse reaccionar con 1,4-butanodiol y ácido tereftálico para producir elastómeros de poliéter éster, o con diisocianatos para producir poliuretanos. Procedimientos adecuados para la preparación de productos tal como los nombrados anteriormente son bien conocidos por el artesano.

Ejemplos.

Los ventajosos atributos y efectos de los presentes procedimientos se pueden comprender más completamente a partir de una serie de Ejemplos (Ejemplos 1~2), como los descritos a continuación. Las realizaciones de estos procedimientos en los que se basan los ejemplos son sólo representativos, y la selección de las realizaciones para ilustrar la invención no indican que los reactivos, componentes, materiales, condiciones, especificaciones y/o técnicas no descritas en estos ejemplos no son adecuados para la práctica de estos procedimientos, o que el asunto no descrito en estos ejemplos se excluye del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes. El significado de los ejemplos se comprende mejor comparando los resultados obtenidos de ellos con los resultados obtenidos de una serie de prueba (Control A) que se diseña para servir de experimento controlado y proporcionar una base para tal comparación respecto del hecho de que el catalizador usado en dicho lugar no contiene ni hierro ni cromo.

Materiales.

En los ejemplos se usaron los siguientes materiales: Furano (CAS# 110-00-9, >99% de pureza), 1-propanol (CAS# 71-23-8, 99,5% de pureza), y hexadecano (CAS# 544-76-3, 99% de pureza), que se obtuvieron de Sigma-Aldrich Inc. (St. Louis, Missouri, EE.UU.) y se usaron tal como se recibían sin purificación adicional; y tetrahidrofurano (CAS# 109-99-9, anhidro, >99,9% de pureza), que se obtuvo de Sigma-Aldrich Inc. (Sheboygan, Wisconsin, EE.UU.) y se usó tal como se recibía sin purificación adicional.

Los siguientes catalizadores de esponja de níquel se obtuvieron de W. R. Grace & Co. (Columbia, Maryland, EE.UU.):

- Níquel Raney® 2400, un catalizador de esponja de níquel de calidad suspensión activado con hierro y cromo;
- Níquel Raney® 2800, un catalizador de esponja de níquel de calidad suspensión;
- Níquel Raney® 2486, un catalizador de esponja de níquel de calidad lecho fijo activado con hierro y cromo; y
- Níquel Raney® 5886, un catalizador de esponja de níquel de calidad lecho fijo.

Abreviaturas.

El significado de las abreviaturas usadas en el Ejemplo es el siguiente: "cm" significa centímetro(s), "FID" significa detector de ionización de llama, "g" significa gramo(s), "GC" significa cromatografía de gases, "gmol" significa gramo(s) mol, "ml" significa mililitro(s), "% en mol" significa por ciento en moles, "MPa" significa megapascal(es), "rpm" significa revoluciones por minuto, "THF" significa tetrahidrofurano, y "% en peso" significa por ciento en peso.

Los presentes procedimientos proporcionan ventajosamente un aumento de la selectividad, y del rendimiento, del producto compuesto deseado de Fórmula (I) comparados con los procedimientos conocidos. Como se usa en la presente memoria, el término "selectividad" para un producto ("P") indica la fracción molar o porcentaje molar de P en la mezcla de producto final, y el término "conversión" indica cuanto reactivo se usa como fracción o porcentaje de la cantidad teórica. Así, la conversión multiplicada por la selectividad es igual al "rendimiento" máximo de P, mientras el rendimiento real, denominado también "rendimiento neto" será algo menor que éste debido a las pérdidas de muestra en las que se incurrir en el transcurso de actividades tales como aislamiento, manipulación, secado y

similares. Como se usa en la presente memoria, el término "pureza" indica qué porcentaje de la muestra aislada en marcha es realmente la sustancia especificada

Método general del Ejemplo 1 y del Control A

5 El Ejemplo 1 y el Control A se llevaron a cabo en un autoclave de 50 ml Microclave® (de Autoclave Engineers) configurado como un reactor discontinuo de suspensión agitada. El reactor estaba equipado con un agitador de arrastre de gas y un impulsor de cuchilla plana funcionando a aproximadamente 800 rpm. El reactor estaba equipado también con un serpentín refrigerante externo que estaba conectado a un baño de agua recirculante que trabajaba a 15°C. Alrededor del reactor y del serpentín refrigerante se montó una funda de calefacción eléctrica.

10 El reactor, furano y el disolvente de la reacción (n-propanol) fueron enfriados durante la noche en un refrigerador debido a la volatilidad del furano. Antes de cargar el reactor se preparó una solución de alimentación del reactor constituida por furano, n-hexadecano (usado como un patrón interno para un análisis por CG fuera de línea) y n-propanol (disolvente). Esta solución contenía aproximadamente 29,4% en peso de furano, 0,6% en peso de n-hexadecano y 70,0% en peso de n-propanol. La alimentación del reactor refrigerada y los catalizadores humedecidos con agua se cargaron en el reactor a una carga de catalizador de aproximadamente 5% en peso de catalizador respecto a furano sobre una base seca, y los catalizadores fueron reducidos *in situ* durante el transcurso de las reacciones.

15 Después de cargar los contenidos y refrigerar el reactor, el espacio de cabeza del reactor se enjuagó con tres descargas sucesivas de hidrógeno cada una de aproximadamente 3 bar (0,3 MPa). El reactor se cargó después con aproximadamente 60 bar (6,0 MPa) de hidrógeno y se aisló para controlar cualquier fuga del reactor. Después, comenzó la agitación a aproximadamente 800 rpm, se detuvo la circulación de agua de refrigeración, y se activó el controlador de la temperatura para iniciar el calentamiento.

20 A medida que la temperatura del reactor alcanzaba la temperatura programada de 120°C, el reactor se abrió a una presión regulada de suministro de hidrógeno desde un volumen calibrado y se ajustó a una presión de consigna de 70 bar (7,0 MPa). La reacción se realizó a aproximadamente 120°C bajo una presión total constante de hidrógeno de aproximadamente 70 bar (7,0 MPa). Esta presión se mantuvo en el transcurso de la reacción suministrando hidrógeno desde un recipiente de almacenamiento a alta presión mediante un regulador de presión. El reactor se mantuvo a la temperatura y presión prescritas hasta que disminuía el consumo de hidrógeno, evidenciado por una presión uniforme en el recipiente de suministro de hidrógeno. Los tiempos de reacción típicos eran del orden de una a tres horas.

30 Cuando la reacción había terminado, se desactivó el controlador de la temperatura y el agua de refrigeración se accionó con válvulas hacia el serpentín de refrigeración del reactor. Después de que el reactor se hubiera enfriado hasta aproximadamente 15°C, el reactor se desconectó del conjunto de cabeza, y se recuperaron los productos de la reacción y el catalizador usado. Una muestra de este producto de reacción se analizó fuera de línea mediante cromatografía de gases.

35 Ejemplo 1

Esta reacción demuestra el comportamiento de un catalizador de esponja de níquel metal activado con Fe y Cr en un reactor de suspensión.

40 Un reactor autoclave discontinuo agitado de 50 ml se cargó con una solución de 9,6 g de furano (CAS # 110-00-9), 0,48 g de hexadecano (CAS # 544-76-3) en 21,1 g de n-propanol (CAS # 71-23-8) y 0,452 g de un catalizador de esponja de níquel activado con polvo de hierro y cromo (Níquel Raney® 2400 de W. R. Grace), y la reacción de hidrogenación se realizó como se ha descrito anteriormente. Después de esta reacción, la mezcla de reacción se retiró del reactor mediante un tubo de inmersión equipado con un filtro de metal sinterizado de 2 micrometros, reteniendo así el catalizador en el reactor. El reactor se enjuagó tres veces con 25 ml de n-propanol, retirándose cada descarga a través del tubo de inmersión. El reactor se recargó después con una solución reciente de furano, hexadecano, y n-propanol, y se repitió la reacción. Este procedimiento se repitió durante un total de cinco reacciones sucesivas usando la misma carga de catalizador.

50 Para determinar la composición de los reactivos y de los productos en la mezcla de reacción recuperada para cada uno de estos experimentos sucesivos se usó el análisis del producto mediante cromatografía de gases (GC-FID) usando hexadecano como patrón interno, y la velocidad inicial de la reacción se calculó a partir del consumo de hidrógeno. Los resultados se resumen en la Tabla 1. La Figura 2 muestra el consumo de hidrógeno en el transcurso de las cinco reacciones, registrado como la fracción de hidrógeno consumida respecto a la cantidad teórica requerida para una completa hidrogenación del furano cargado en el reactor. La velocidad de reacción inicial es relativamente estable a lo largo de estas series sucesivas, mostrando la ventaja de activar los metales hierro y cromo en este catalizador de esponja de níquel frente a un catalizador de esponja de níquel no activado, como el
55 que se muestra a continuación en el Control A.

Tabla 1.

Serie	Conversión de furano (%)	Selectividad de THF (%)	Selectividad de n-Butanol (%)	Velocidad de reacción inicial (gmol H ₂ /min-g de catalizador)
1	99,3	97,1	2,9	0,0334
2	99,8	98,2	1,8	0,0306
3	99,9	98,3	1,7	0,0311
4	99,9	98,5	1,5	0,0307
5	99,7	98,7	2,3	0,0369

Control A

Esta reacción demuestra el comportamiento de un catalizador de esponja de níquel metal no activado en un reactor de suspensión.

- 5 Un reactor autoclave discontinuo agitado de 50 ml se cargó con una solución de 8,7 g de furano (CAS # 110-00-9), 0,43 g de hexadecano (CAS # 544-76-3) en 21,1 g de n-propanol (CAS# 71-23-8) y 0,456 g de un catalizador de esponja de níquel (Níquel Raney® 2800 de W. R. Grace), y la reacción de hidrogenación se realizó como se ha descrito anteriormente. Después de esta reacción, la mezcla de reacción se retiró del reactor mediante un tubo de inmersión equipado con un filtro de metal sinterizado de 2 micrometros, reteniendo así el catalizador en el reactor.
- 10 El reactor se enjuagó tres veces con 25 ml de n-propanol, retirándose cada descarga a través del tubo de inmersión. El reactor se recargó después con una solución reciente de furano, hexadecano, y n-propanol, y la reacción se repitió. Este procedimiento se repitió durante un total de cuatro reacciones sucesivas usando la misma carga de catalizador.

15 Para determinar la composición de los reactivos y de los productos en la mezcla de reacción recuperada en cada uno de estos experimentos sucesivos se usó el análisis del producto por cromatografía de gases (GC-FID) usando hexadecano como patrón interno, y se calculó la velocidad de reacción inicial del consumo de hidrógeno. Los resultados se resumen en la Tabla 2. La Figura 1 muestra el consumo de hidrógeno en el transcurso de las cuatro reacciones, registrado como la fracción de hidrógeno consumida respecto a la cantidad teórica requerida para la completa hidrogenación del furano cargado en el reactor. Para este catalizador hay un descenso rápido de la velocidad de reacción inicial después de los primeros 2-3 minutos de reacción para cada una de las cuatro reacciones. Además, hay un descenso significativo en la actividad del catalizador entre las Series 1 y 2, y hay un descenso continuo pero más pequeño en la actividad del catalizador (es decir, en la velocidad de reacción) con las series posteriores.

Tabla 2

Serie	Conversión del furano (%)	Selectividad del THF (%)	Selectividad del n-butanol (%)	Velocidad de reacción inicial (gmol H ₂ /min-g de catalizador)
1	97,0	98,1	1,9	0,0293
2	92,9	99,3	0,7	0,0091
3	97,0	100,0	0,0	0,0032
4	99,2	100,0	0,0	0,0058

Ejemplo 2

- 25 Esta reacción demuestra el comportamiento de un catalizador de esponja de níquel metal activado con Fe y Cr, comparado con un catalizador de esponja de níquel metal no activado, en un reactor de lecho fijo.

30 Esta reacción se realizó a mayor escala en un reactor continuo de lecho empaquetado de flujo ascendente con una entrada de calor constante en el sistema a una velocidad fija de caudal másico. La velocidad total de circulación del líquido a través del reactor era de 20 g/min, siendo 1,8 g/min de esa circulación furano y siendo el resto THF como diluyente. Además, el reactor se alimentó con un exceso de 50% en moles de hidrógeno. Las alimentaciones de líquido y gas se precalentaron a la temperatura de entrada antes de alcanzar el reactor. Sin circulación de reactivos a través del sistema, sólo diluyente, se observó un perfil de temperatura con línea base en estado estable (Figura 3). La exoterma inicial de estado estable con un catalizador de esponja de granúlos de níquel (Níquel Raney® 5886 de W. R. Grace) no activado después de siete horas en la corriente se muestra en la Figura 3; siendo el correspondiente nivel de conversión del 97%. Después de 52 horas de funcionamiento, el nivel de conversión había disminuido hasta justo por debajo de 55%. Esta disminución en conversión podía observarse también en los perfiles de temperatura relativos (Figura 3).

Al repetir estas condiciones de reacción con un catalizador de esponja de níquel (Níquel Raney® 2486 de W. R. Grace) en gránulos activado con hierro y cromo, los experimentos en estado estable mostraban una exoterma con una conversión mejor que 99% después de 21 horas en la corriente. Mientras que el perfil total era diferente que con el ejemplo de Ni no activado, las temperaturas a la entrada eran la misma lo que indicaba una conversión de furano similar. Este elevado nivel de actividad se mantenía durante más de 64 horas con un elevado nivel de conversión similar de más del 97%.

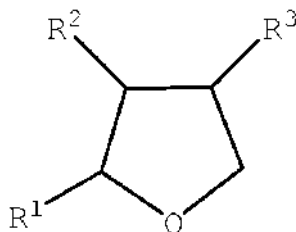
En esta memoria descriptiva, a menos que se establezca explícitamente de otra manera o se indique lo contrario por el contexto de su uso, donde se establezca o describa que una realización del presente asunto comprenda, incluya, contenga, tenga, esté compuesta de o esté constituida por, o de, ciertas características o elementos, puedan estar presentes en la realización una o más características o elementos, además de los establecidos o descritos explícitamente. Sin embargo, puede establecerse o describirse una realización alternativa del presente asunto que consista esencialmente en ciertas características o elementos, entre los que no estén presentes en la misma aquellas características o elementos de la realización que alterarían materialmente el principio de funcionamiento o las características distintivas de la realización. Puede establecerse o describirse una realización alternativa adicional del presente asunto constituida por ciertas características o elementos, en cuya realización, o en variaciones no sustanciales de la misma, sólo estén presentes las características o elementos establecidos o descritos específicamente.

Donde, en la presente memoria, se cite o establezca un intervalo de valores numéricos, el intervalo incluye los valores extremos del mismo y todos los números enteros y fracciones individuales dentro del intervalo, e incluye, también, cada uno de los intervalos más estrechos, formados allí por todas las varias combinaciones posibles de aquellos valores de los extremos y de los números enteros y fracciones internas, para formar subgrupos a partir del grupo de valores más grande dentro del intervalo establecido a la misma extensión que si cada uno de aquellos intervalos más estrechos fueran explícitamente citados. Donde, en la presente memoria, se establezca que un intervalo de valores numéricos es más grande que un valor establecido, el intervalo es, sin embargo, finito y está limitado en su extremo superior por un valor que opera dentro del contexto de la invención como se ha descrito en la presente memoria. Donde, en la presente memoria, se establezca que un intervalo de valores numéricos es menor que un valor establecido, el intervalo está, sin embargo, limitado en su extremo inferior por un valor no cero.

Además, en esta memoria descriptiva, a menos que se establezca explícitamente de otra manera o se indique lo contrario por el contexto de su uso, las cantidades, tamaños, intervalos, formulaciones, parámetros, y otras cantidades y características citadas en la presente memoria, particularmente cuando se modifica por el término "aproximadamente", pueden pero no necesitan ser exactas, y pueden también aproximarse y/o ser mayores o más pequeñas (según se quiera) de lo establecido, reflejando tolerancias, factores de conversión, redondeo, error de medida y similares, así como la inclusión dentro de un valor establecido de aquellos valores fuera de los que tienen, dentro del contexto de esta invención, equivalencia funcional y/o de funcionamiento para el valor establecido.

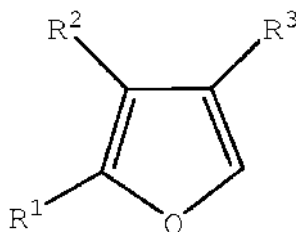
REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la síntesis de un compuesto como el representado por la estructura de la Fórmula (I) siguiente



I

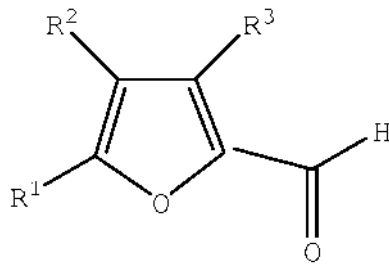
5 que comprende poner en contacto en una mezcla de reacción un compuesto como el representado por la estructura de la Fórmula (II) siguiente



II

con hidrógeno en presencia de un catalizador de esponja de níquel que comprende hierro y cromo; en donde R^1 , R^2 , y R^3 se seleccionan, cada uno de forma independiente, de entre H y un grupo alquilo C_1 a C_4 .

- 10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en donde cada R^1 , R^2 , y R^3 son H.
- 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en donde la mezcla de reacción comprende hidrógeno y un compuesto de Fórmula (II) en una relación de entre aproximadamente 2,0 y aproximadamente 4,0 moles de hidrógeno por mol del compuesto de Fórmula (II).
- 15 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en donde la mezcla de reacción comprende hidrógeno y un compuesto de Fórmula (II) en una relación de entre aproximadamente 2,4 y aproximadamente 3,0 moles de hidrógeno por mol del compuesto de Fórmula (II).
- 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1 que comprende suministrar hidrógeno a la mezcla de reacción a una presión en el intervalo de entre aproximadamente 200 y aproximadamente 2.500 psig (1,4 a 17,2 MPa).
- 20 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1 que comprende suministrar hidrógeno a la mezcla de reacción a una presión en el intervalo de entre aproximadamente 500 y aproximadamente 1.000 psig (3,4 a 6,9 MPa).
- 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en donde el catalizador de esponja de níquel comprende hierro en una cantidad de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 6% en peso.
- 8.- Un procedimiento según la reivindicación 1 en donde el catalizador de esponja de níquel comprende cromo en una cantidad de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 6% en peso.
- 25 9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción tiene una temperatura en el intervalo de entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 150°C.
- 10.- Un procedimiento según la reivindicación 1 que comprende además una etapa de descarbonilación de un compuesto como el representado por la estructura de la Fórmula (III) siguiente



III

para proporcionar el compuesto de Fórmula (II).

11.- Un procedimiento según la reivindicación 10 en donde el compuesto de Fórmula (III) es un derivado de un material biológico que se selecciona del grupo que consiste en: paja, mazorcas de maíz, tallos de maíz/forraje de maíz, bagazo de azúcar, maderas duras, tallos de algodón, kenaf, cascarillas de avena y cáñamo.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 1 que comprende además una etapa de someter el compuesto de Fórmula (I) a una reacción para preparar a partir de él un compuesto, oligómero o polímero.

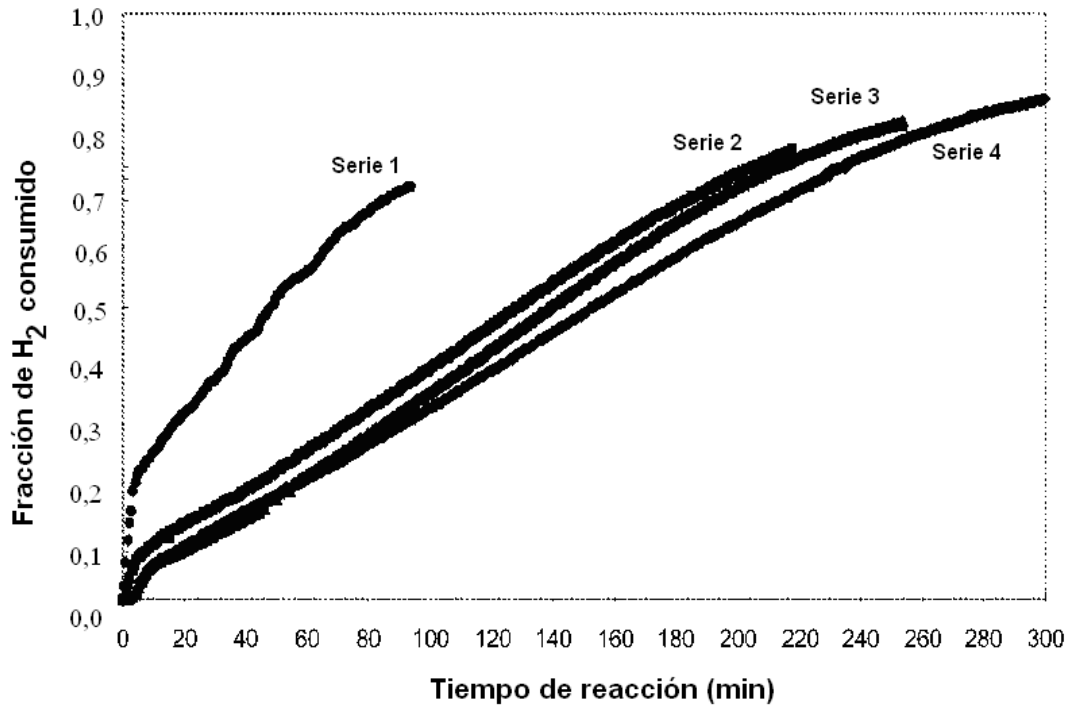


FIG. 1

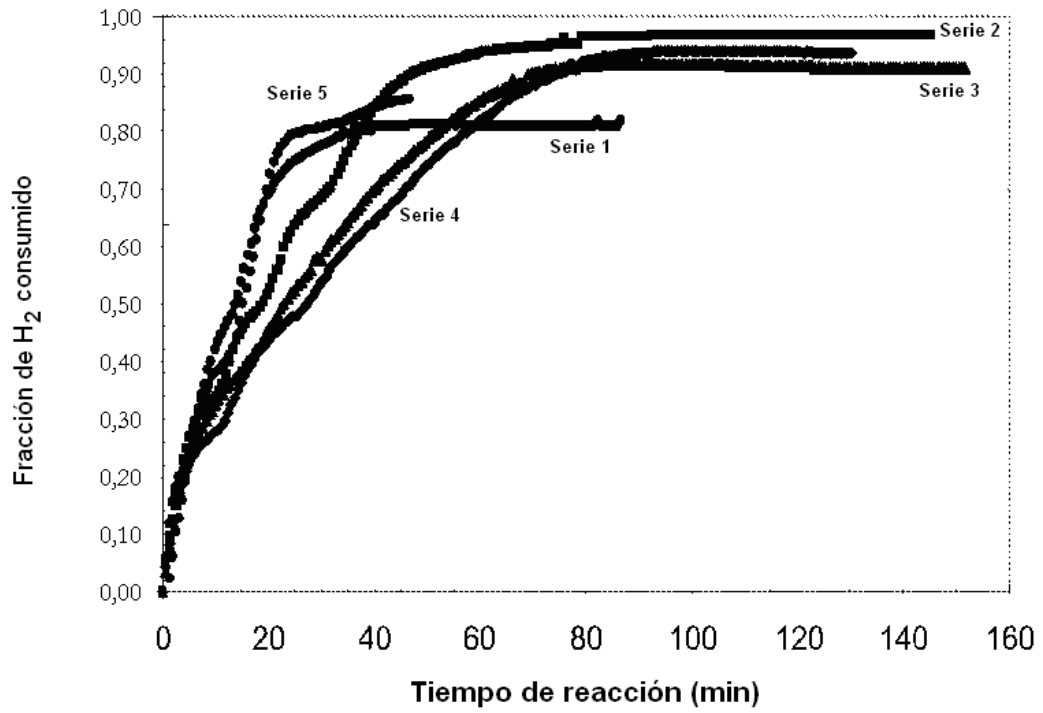


FIG. 2

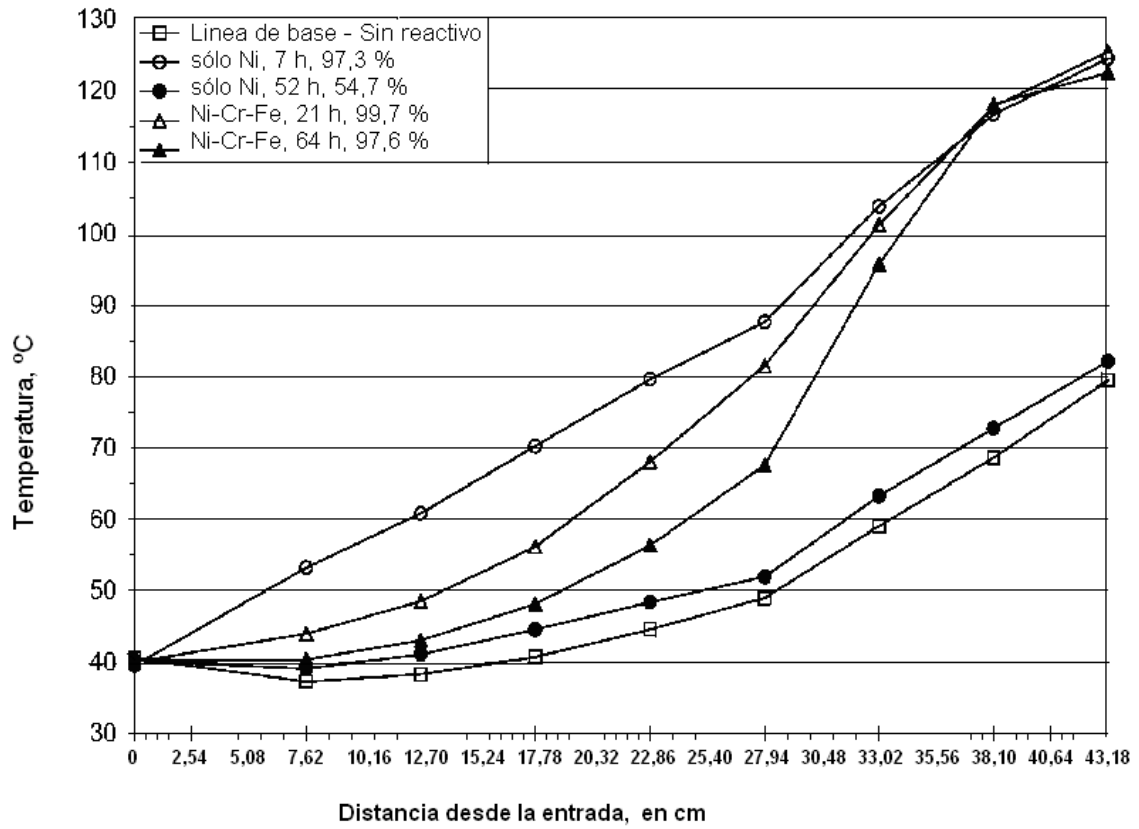


FIG. 3