(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 462 872**

(21) Número de solicitud: 201231645

(51) Int. CI.:

C07D 307/10 (2006.01)
C07D 307/12 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
C10L 1/18 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

25.10.2012

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

26.05.2014

(71) Solicitantes:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
Serrano, 117
28006 Madrid ES y
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA (50.0%)

(72) Inventor/es:

CORMA CANÓS, Avelino;
DÓMINE, Marcelo Eduardo y
VALENCIA VALENCIA, Susana

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

(54) Título: **Catalizador y proceso catalítico para la eterificación/reducción de furfuril derivados a tetrahidro-furfuril éteres**

(57) Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de tetrahidro-furfuril éteres, caracterizado porque comprende realizar reacciones consecutivas de eterificación / reducción a partir de un compuesto que contenga uno o más anillos furánicos, en presencia de uno o más alcoholes y uno o más catalizadores, y eventualmente en presencia de H{sub,2}. El proceso catalítico puede llevarse a cabo en una reacción en cascada (“one-pot”) trabajando en condiciones suaves de reacción y en ausencia de disolvente.

ES 2 462 872 A1

DESCRIPCIÓN

Catalizador y proceso catalítico para la eterificación/reducción de furfuril derivados a tetrahidro-furfuril éteres

Campo de la Técnica

Eterificación. Hidrogenación. Catálisis Heterogénea. Petroquímica.

Antecedentes

El uso de la biomasa y sus derivados como materias primas para la industria química adquiere cada día mayor interés general [P. Gallezot, *ChemSusChem*, *1*, 586, 2008]. La biomasa es, junto con el CO_2, una de las fuentes primarias y renovables de carbón y la valorización de sus derivados se convierte en una alternativa sostenible frente a los hidrocarburos fósiles. En este contexto, y después de un tratamiento inicial (por ej. a través de fermentación, hidrólisis, procesos térmicos y/o catalíticos) de biomasa de tipo ligno-celulósica se pueden obtener, con relativa facilidad, distintos compuestos derivados, tales como azúcares, glicerol y sus derivados, furfural, 5-hidroxi-metil-furfural, y ácido levulínico, entre muchos otros [M. Stöcker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *47*, 2, 2008; G. W. Huber et al., *Chem. Rev.*, *106*, 4044, 2006; G. W. Huber et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, *46*, 7184, 2007; J. N. Chheda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, *46*, 7164, 2007; A. Corma et al., *Chem. Rev.*, *107*, 2441, 2007]. Estas bio-moléculas pueden ser usadas como nuevos compuestos de partida ("Platform Chemicals") para la síntesis de productos químicos y también de componentes y aditivos para combustibles líquidos de automoción [G. W. Huber et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, *46*, 7184, 2007; J. N. Chheda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, *46*, 7164, 2007; A. Corma et al., *Chem. Rev.*, *107*, 2441, 2007].

La reacción de eterificación directa de alcoholes y poli-alcoholes derivados de la biomasa con olefinas para obtener compuestos que pueden ser utilizados como aditivos en combustibles líquidos [F. Jérôme et al., *ChemSusChem*, *1*, 586, 2008] y productos químicos [M. Pagliaro et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, *46*, 4434, 2007] es una de las aplicaciones industriales más representativas. Así, el uso de bio-alcoholes en la eterificación de *iso*-buteno e *iso*-amileno para la producción de mono-alquil-éteres (por ej. MTBE, ETBE, TAME) comúnmente empleados hasta ahora como aditivos anti-detonantes y mejoradores del octanaje en combustibles se ha estudiado exhaustivamente usando catalizadores ácidos [N. V. Vlasenko et al., *Appl. Catal. A: Gral.*, *362(1-2)*, 82, 2009; y *J. Mol. Catal. A: Chem.*, *253(1-2)*, 192, 2006; P. K. Pääkkönen et al., *Appl. Catal. A: Gral.*, *245*, 289, 2003]. Recientemente, se ha reportado la eterificación directa de glicerol (y de etilenglicol) con C4-C8 olefinas para la producción de C4-C8 mono- y di-alqui-éteres con interesantes aplicaciones como surfactantes no-iónicos utilizando resinas ácidas como catalizadores [R. S. Karinen et al., *Appl. Catal. A: Gral.*, *306*, 128, 2006], zeolitas (H-BEA y H-Y) o sílice mesoporosa sulfonada [A. M. Ruppert et al., *J. Catal.*, *268*, 251, 2009; J. A. Melero et al., *Appl. Catal. A: Gral.*, *346*, 44, 2008].

En los últimos años, el uso de azúcares y sus derivados furánicos, tales como furfural (FAL) y 5-hidroxi-metil-furfural (HMF), como materias primas alternativas y versátiles para la obtención de una gran variedad de productos químicos en distintos procesos industriales ha generado un interés creciente en la comunidad científica [G. W. Huber et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, *46*, 7184, 2007; J. N. Chheda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, *46*, 7164, 2007; A. Corma et al., *Chem. Rev.*, *107*, 2441, 2007; C. Moreau et al., *Topics in Catal.*, *27(1)*, 11, 2004]. Así, por ejemplo, mezclas de hidrocarburos oxigenados de cadena larga (C6-C15) y heterociclos oxigenados saturados solubles en agua, que pueden ser empleados como aditivos para combustibles líquidos y precursores de alcanos, se pueden producir a través de reacciones de condensación aldólica / hidrogenación consecutivas a partir de una solución acuosa de HMF y acetona en presencia de catalizadores del tipo óxidos metálicos bi-funcionales, siendo el HMF primeramente generado vía deshidratación directa de fructosa catalizada por un ácido mineral [J. N. Chheda et al., *Catal. Today*, *123*, 5915, 2007].

Recientemente, se han preparado furfuril- y tetra-hidro-furfuril-éteres a partir del correspondiente 5-alcohoxi-metil-furfural por reacciones de decarbonilación y decarbonilación / hydrogenación consecutivas, respectivamente, y su posible uso como componentes y aditivos para jet-fuels ha sido reinvindicado [G. J. M. Gruter et al. (Furanix Technologies B.V.), *EP* 2128227 A1, 2009; G. J. M. Gruter et al. (Avantium International B.V.), *EP* 1834950 A1, 2007]. En este caso, la reacción de eterificación inicial del HMF se ha llevado a cabo con alcoholes primarios (C1-C4) en presencia de un ácido mineral como catalizador [G. J. M. Gruter et al. (Avantium International B.V.), *EP* 1834950 A1, 2007]. También es posible sintetizar estos mono-éteres derivados del furano partiendo del correspondiente furfuril alcohol [G. J. M. Gruter et al. (Furanix Technologies B.V.), *EP* 2128227 A1, 2009; G. J. M. Gruter et al. (Avantium International B.V.), *EP* 1834950 A1, 2007]. Finalmente, también se ha reportado la eterificación directa de HMF con olefinas catalizada por ácidos (por ejemplo, ácidos minerales, bentonitas, triflatos de Sc(III) y Sm(III)) para producir los correspondientes alquil-mono-éteres con interesantes aplicaciones como aditivos anti-detonantes en combustibles líquidos [G. J. M. Gruter (Furanix Technologies B.V.), *WO* 030505 A2, 2009; y G. J. M. Gruter (Furanix Technologies B.V.), *WO* 030504 A2, 2009].

Para finalizar, se ha reportado el uso de combinaciones de catalizadores sólidos capaces de producir en un proceso tipo cascada las reacciones consecutivas de hidrogenación de derivados del furfuril aldehído a derivados del tipo tetrahidro-furfuril alcohol y su posterior eterificación en presencia de alcoholes para la obtención de los correspondientes tetrahidro-furfuril éteres mediante un proceso catalítico heterogéneo [G. J. M. Gruter et al. (Furanix Technologies B.V.), *WO* 030509 A2, 2009; y G. J. M. Gruter et al. (Furanix Technologies B.V.), *WO* 030510 A2, 2009]. Sin embargo, en estos casos es necesario la utilización de un catalizador de hidrogenación del tipo Ni/SiO_2 de alta peligrosidad y con elevado riesgo en su manipulación, además de trabajar con presiones de H_2 por encima de los 10 bares y en presencia de grandes volúmenes de disolventes no reactivos. Más aún, trabajando en estas condiciones de reacción se obtienen como productos finales del proceso mezclas de furfuril-derivados eterificados no-hidrogenados y furfuril-derivados hidrogenados no eterificados con una variada y poco selectiva distribución de productos y con rendimientos totales (suma de todos los derivados obtenidos) inferiores al 72% [G. J. M. Gruter et al. (Furanix Technologies B.V.), *WO* 030510 A2, 2009].

De todo lo antes expuesto, resulta evidente la necesidad de desarrollar un proceso catalítico altamente selectivo que permita obtener de manera simple y eficiente tetrahidro-furfuril éteres, o mezclas de furfuril éteres y tetrahidro-furfuril éteres, a partir de furfural o furfuril derivados y alcoholes utilizando un catalizador o una combinación de catalizadores sólidos para realizar la eterificación/hidrogenación de manera consecutiva en una reacción en cascada("one pot"), es decir, en el mismo reactor, trabajando en condiciones suaves de reacción (bajas temperaturas y bajas presiones de H_2) y en ausencia de disolvente. De esta manera, la reducción de etapas de reacción, la no utilización de grandes cantidades de disolvente, y el empleo de condiciones suaves de reacción permitirá disminuir los riesgos inherentes a las reacciones de hidrogenación, así como también aumentar el ahorro energético, aumentando notablemente la relación beneficio/coste del proceso global. En este sentido, el diseño de nuevos procesos catalíticos en cascada que eviten el uso de catalizadores de hidrogenación como Ni/SiO_2 en grandes cantidades es de fundamental importancia. Si además, el proceso se realiza preferiblemente en una reacción en cascada ("one-pot") y con un único catalizador multi-funcional, las ventajas competitivas adicionales serán aún más significativas.

Descripción de la Invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de tetrahidro-frufuril éteres que comprende realizar una eterificación / reducción de manera consecutiva en una reacción en cascada a partir de un compuesto que contenga uno o más anillos furánicos, preferentemente un mono-furfuril derivado, y más preferentemente furfural y 5-hidroximetil furfural, en ausencia de disolvente y en presencia de al menos:

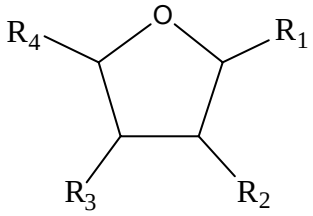
- uno o más alcoholes,
- uno o más catalizadores, y

donde la reacción de eterificación se lleva a cabo preferentemente en ausencia de hidrógeno y la reacción de reducción se lleva a cabo preferentemente en presencia de hidrógeno.

Según una realización particular la reacción de eterificación se puede llevar a cabo en presencia de hidrógeno.

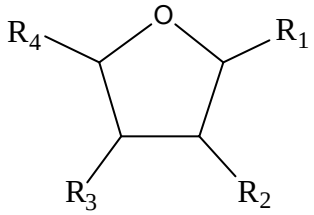
Según una realización de la presente invención, los compuestos del tipo tetrahidro-furfuril éter son, preferentemente, derivados con un anillo tetrahidro-furano, conteniendo al menos uno o más sustituyentes oxigenados del tipo éter ($-H_2C-OR$), siendo R un sustituyente hidrocarbonado alifático lineal o cíclico, con ninguna, una o más ramificaciones de cadena, y que comprende una cadena hidrocarbonada de entre 1 y 24 Carbonos; un sustituyente aromático, con ninguna, una o más sustituciones en el anillo, y que comprende una cadena hidrocarbonada de entre 6 y 18 Carbonos, y pudiendo contener también el anillo tetrahidro-furano uno o más sustituyentes oxigenados del tipo alcohol (H_2C-OH), alcóxido (H_2C-OR, siendo R un grupo alquilo o arilo), carboxilo (-COOH), carboxilato (-COOR, siendo R un grupo alquilo o arilo); uno o más sustituyentes del tipo heterociclos oxigenados alifáticos o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, y que comprenden una cadena hidrocarbonada de entre 4 y 12 Carbonos, uno o más sustituyentes hidrocarbonados alifáticos lineales o cíclicos, con ninguna, una o más ramificaciones de cadena, y que comprenden una cadena hidrocarbonada de entre 1 y 24 Carbonos; uno o más sustituyentes aromáticos, con ninguna, una o más sustituciones en el anillo, y que comprenden una cadena hidrocarbonada de entre 6 y 18 Carbonos. Ejemplos de estos tetrahidro-furfuril éteres son por ejemplo 2-iso-propoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-sec-butoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-hexoxi)-metil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-octoxi)-metil-tetrahidro-furfuril éter, 2-iso-propoximetil-5-hidroximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-sec-butoximetil-5-hidroximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-hexoxi)-metil-5-hidroximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-octoxi)-metil-5-hidroximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-iso-propoximetil-5-metoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-sec-butoximetil-5-metoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-hexoxi)-metil-5-metoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-octoxi)-metil-5-metoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-iso-propoximetil-5-etoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-sec-butoximetil-5-etoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-hexoxi)-metil-5-etoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-octoxi)-metil-5-etoximetil-tetrahidro-furfuril éter, entre otros, sin ser estos ejemplos limitantes.

Según una realización de la invención los compuestos del tipo tetrahidro-furfuril éteres, que contienen al menos un anillo tetrahidro-furano pueden responder a la fórmula general:



en la que R_1 es un grupo -H_2C-OR, siendo R un sustituyente hidrocarbonado alifático lineal o cíclico, con ninguna, una o más ramificaciones de cadena, y que comprende una cadena hidrocarbonada de entre 1 y 24 Carbonos; un sustituyente aromático, con ninguna, una o más sustituciones en el anillo, y que comprende una cadena hidrocarbonada de entre 6 y 18 Carbonos. R_2, R_3 y R_4 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: hidrógeno, oxigenado del tipo alcohol (H_2C-OH), alcóxido (H_2C-OR, siendo R un grupo alquilo o arilo), carboxilo (-COOH), carboxilato (-COOR, siendo R un grupo alquilo o arilo), heterociclo oxigenado alifático o aromático con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido, alquilo con 1 a 24 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 24 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

Según una realización de la presente invención, los compuestos del tipo tetrahidro-furfuril éteres que contienen al menos un anillo tetrahidro-furano pueden poseer la fórmula general:



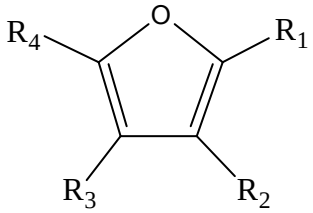
en la que R_1 es un grupo -H_2C-OR, siendo R un sustituyente hidrocarbonado alifático lineal o cíclico, con ninguna, una o más ramificaciones de cadena, y que comprende una cadena hidrocarbonada de entre 1 y 24 Carbonos; un sustituyente aromático, con ninguna, una o más sustituciones en el anillo, y que comprende una cadena hidrocarbonada de entre 6 y 18 Carbonos. R_4 es un sustituyente oxigenado del tipo alcohol (H_2C-OH) o alcóxido (H_2C-OR, siendo R un grupo alquilo o arilo), y R_2 y R_3 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: hidrógeno, oxigenado del tipo alcohol (H_2C-OH), alcóxido (H_2C-OR, siendo R un grupo alquilo o arilo), carboxilo (-COOH), carboxilato (-COOR, siendo R un grupo alquilo o arilo), heterociclo oxigenado alifático o aromático con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido, alquilo con 1 a 24 átomos de C, lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; alquilo cíclico con 4 a 24 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

Según el procedimiento de la presente invención los compuestos tetrahidro-furfuril éteres sintetizados son compuestos que poseen uno o más anillos tetrahidro-furanos en su estructura, siendo en nuestro caso preferentemente un compuesto mono-tetrahidro-furánico. Dicho compuesto mono-tetrahidro-furánico está seleccionado preferentemente entre 2-iso-propoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-sec-butoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-hexoxi)-metil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-octoxi)-metil-tetrahidro-furfuril éter, 2-iso-propoximetil-5-hidroximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-sec-butoximetil-5-hidroximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-hexoxi)-metil-5-hidroximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-octoxi)-metil-5-hidroximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-iso-propoximetil-5-metoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-sec-butoximetil-5-metoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-hexoxi)-metil-5-metoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-octoxi)-metil-5-metoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-iso-propoximetil-5-etoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-sec-butoximetil-5-etoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-hexoxi)-metil-5-etoximetil-tetrahidro-furfuril éter, 2-(2-octoxi)-metil-5-etoximetil-tetrahidro-furfuril éter, y combinaciones de los mismos.

Según una realización de la presente invención, los compuestos que contienen anillos furánicos son preferentemente derivados mono-furánicos, conteniendo al menos uno o más sustituyentes oxigenados del tipo formilo (-HC=O), y pudiendo contener también uno o más sustituyentes oxigenados del tipo alcohol (H_2C-OH), alcóxido (H_2C-OR, siendo R un grupo alquilo o arilo), carboxilo (-COOH), carboxilato (-COOR, siendo R un grupo alquilo o arilo); uno o más sustituyentes del tipo heterociclos oxigenados alifáticos o aromáticos, sustituidos o no sustituidos, y que comprenden una cadena hidrocarbonada de entre 4 y 12 Carbonos, uno o más sustituyentes hidrocarbonados alifáticos lineales o cíclicos, con ninguna, una o más ramificaciones de cadena, y que comprenden una cadena hidrocarbonada de entre 1 y 24 Carbonos; uno más sustituyentes aromáticos, con ninguna, una o más sustituciones en el anillo, y que comprenden una cadena hidrocarbonada de entre 6 y 18 Carbonos. Ejemplos de estos compuestos furánicos son por ejemplo furfural, 5-hidroximetil furfural, 5-metoximetil

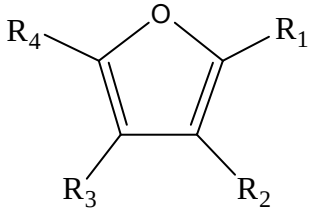
furfural, 5-etoximetil furfural, furan-2,5-di-carbaldehído, ácido furan-2,5-di-carboxílico, furan-2,5-di-carboxilato de metilo, furan-2,5-di-carboxilato de etilo, entre otros, sin ser estos ejemplos limitantes.

Según una realización de la invención los compuestos que contienen anillos furánicos, pueden responder a la fórmula general:



en la que R_1 es un grupo formilo (-HC=O), y R_2, R_3 y R_4 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: hidrógeno, oxigenado del tipo alcohol (H_2C-OH), alcóxido (H_2C-OR, siendo R un grupo alquilo o arilo), carboxilo (-COOH), carboxilato (-COOR, siendo R un grupo alquilo o arilo), heterociclo oxigenado alifático o aromático con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido, alquilo con 1 a 24 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 24 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

Según una realización de la presente invención, los compuestos que contienen anillos furánicos pueden poseer la fórmula general:

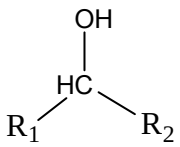


en la que R_1 es un grupo formilo (-HC=O), R_4 es un sustituyente oxigenado del tipo alcohol (H_2C-OH) o éter (H_2C-OR, siendo R un grupo alquilo o arilo), y R_2 y R_3 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: hidrógeno, oxigenado del tipo alcohol (H_2C-OH), alcóxido (H_2C-OR, siendo R un grupo alquilo o arilo), carboxilo (-COOH), carboxilato (-COOR, siendo R un grupo alquilo o arilo), heterociclo oxigenado alifático o aromático con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido, alquilo con 1 a 24 átomos de C, lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; alquilo cíclico con 4 a 24 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

Según el procedimiento de la presente invención los compuestos furánicos seleccionados son compuestos que poseen uno o más anillos furánicos en su estructura, siendo en nuestro caso preferentemente un compuesto mono-furánico. Dicho compuesto mono-furánico está seleccionado preferentemente entre furfural, 5-hidroximetil furfural, 5-metoximetil furfural, 5-etoximetil furfural, y combinaciones de los mismos.

Según una realización de la presente invención, los alcoholes utilizados son preferentemente alcoholes primarios o secundarios alifáticos, lineales o cíclicos, con ninguna, una o más ramificaciones de cadena, y que comprenden una cadena hidrocarbonada de entre 1 y 24 Carbonos; o alcoholes primarios o secundarios aromáticos, con ninguna, una o más sustituciones en el anillo, y que comprenden una cadena hidrocarbonada de entre 6 y 18 Carbonos. Ejemplos de estos alcoholes primarios o secundarios son por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, 2-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, n-hexanol, 2-hexanol, n-octanol, 2-octanol, n-decanol, 2-decanol, n-dodecanol, 2-dodecanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, 2-fenil-etanol, 1-fenil-etanol, 3-fenil-1-propanol, 1-fenil-1-propanol, 3-fenil-2-propanol, sin ser estos ejemplos limitantes.

Según una realización de la presente invención, los alcoholes utilizados pueden poseer la fórmula general:



en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: hidrógeno, alquilo con 1 a 24 átomos de C, lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; alquilo cíclico con 4 a 24 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

Según el procedimiento de la presente invención los alcoholes seleccionados son alcoholes primarios o secundarios alifáticos lineales o cíclicos, o aromáticos, siendo en nuestro caso preferentemente un alcohol primario o secundario alifático. Dicho alcohol primario o secundario está seleccionado preferentemente entre etanol, n-propanol, 2-propanol, n-butanol, 2-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, n-hexanol, 2-hexanol, n-octanol, 2-octanol, n-decanol, 2-decanol, n-dodecanol, 2-dodecanol, y combinaciones de los mismos.

Según una realización preferida, el alcohol está seleccionado entre: un alcohol primario alifático con 2 a 12 átomos de C, un alcohol secundario alifático con 2 a 12 átomos de C, y combinaciones de los mismos.

Según otra realización preferida de la presente invención, el compuesto furánico es furfural o 5-hidroximetil furfural, o combinaciones de los mismos, y el alcohol es 2-butanol.

Según otra realización preferida, el compuesto furánico es furfural o 5-hidroximetil furfural, o combinaciones de los mismos, y el alcohol es 2-octanol.

Como ya se ha comentado anteriormente, la reacción de eterificación se lleva a cabo de manera preferente en ausencia de hidrógeno y la reacción de reducción se lleva a cabo preferentemente en presencia de hidrógeno. Según el procedimiento de la presente invención la fuente de hidrógeno puede estar seleccionada entre hidrógeno molecular en forma pura, nitrógeno enriquecido con hidrógeno, argón enriquecido con hidrógeno, o una mezcla gaseosa que comprende hidrógeno y combinaciones de los mismos. Dicha mezcla gaseosa puede comprender dos o más gases. Así por ejemplo, se puede utilizar hidrógeno, o N_2 enriquecido con hidrógeno, o Ar enriquecido con hidrógeno, o mezclas de ellos, sin ser estos ejemplos limitantes. La cantidad de hidrógeno y la fuente seleccionada dependerán del tipo de reactor y de las condiciones de reacción específicas del proceso. La cantidad de hidrógeno presente en el medio reactivo estará siempre referida a la cantidad inicial de reactivos utilizados, y dependerá de la temperatura y presión en el reactor.

Como catalizador para el proceso de eterificación / reducción consecutivas descrito en la presente invención puede utilizarse, al menos, un catalizador seleccionado entre:

a) un catalizador metálico “CAT A” que comprende uno o más metales nobles, o uno o más metales de transición, o uno o más de sus sales, o complejos, y combinaciones de los anteriores, estando dicho “CAT A” soportado, o incluido, en un sólido de tipo carbonoso o en la estructura de una matriz inorgánica;
b) un catalizador metálico “CAT B” que comprende uno o más metales de transición, sus sales o complejos, incluidos o soportados en la estructura de una matriz inorgánica;
c) un catalizador metálico “CAT C” que comprende al menos un metal noble, y uno o más metales de transición, o uno o más de sus sales, o complejos, y combinaciones de los anteriores, estando dicho “CAT C” soportado, o incluido, en la estructura de una matriz inorgánica;
d) combinaciones de los mismos.

Según una realización particular, como catalizador para el proceso de eterificación / reducción consecutivas descrito en la presente invención puede utilizarse un catalizador metálico “CAT A” que contenga al menos un metal noble o una de sus sales, como por ejemplo Au, Pd, Ag, Pt, Ru, Re, Rh, y combinaciones de los mismos, soportado, o incluido, en la estructura de un sólido carbonoso o matriz sólida inorgánica, tales como sólidos amorfos del tipo carbones, carbones activos, grafenos, nitruros de carbón, óxidos metálicos, óxido metálicos mixtos, o del tipo tamices moleculares microporosos, tamices moleculares mesoporosos y combinaciones de los mismos. Preferentemente, el catalizador metálico “CAT A” contiene al menos un metal de entre Ru, Pd, Pt, Rh, y combinaciones de los mismos en el que uno de ellos es, preferentemente, Ru.

Según una realización particular, el metal de transición en el catalizador “CAT A” está seleccionado entre Ti, Zr, Zn, Cu, Co, Mn, Mo, V, Ni, Fe, Al, y combinaciones de los mismos.

En otro caso particular del procedimiento de eterificación / reducción consecutivas descrito en la presente invención, el catalizador metálico “CAT A” puede consistir en un compuesto seleccionado entre una sal y un complejo de metal de transición, estando dicha sal o complejo soportado, o incluido, en la estructura de un sólido o matriz inorgánica, tales como sólidos amorfos, o del tipo tamices moleculares microporosos, tamices moleculares mesoporosos y combinaciones de los mismos. En el catalizador soportado, dicho metal de transición puede ser un metal de los grupos Ib, IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb y VIII de la tabla periódica, tales como Cu, Co, Mn, Ni, Fe, Ce y combinaciones de los mismos.

Como ejemplos no limitantes de sólidos amorfos carbonosos utilizados se pueden mencionar: carbones, carbones activos, grafenos, nitruros de carbón, entre otros.

Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas inorgánicas amorfas utilizadas se pueden mencionar: sílice, alúmina, titania, ceria, ytria, óxidos de Fe, sílice-alúmina, sílice-ceria, y en general óxidos mixtos de metales y/o metales de transición tales como Cu, Zn, Ti, Ce, Mn, V, Ni, Fe, Sn, Mo, entre otros.

Según una realización particular de la presente invención, la matriz inorgánica puede estar seleccionada entre: sílice, alúmina, ceria, ytria, titania, Fe2O3, sílice-alúmina, sílice-ceria, uno o más óxidos mixtos de metales alcalino-térreos, uno o más óxidos de metales de transición.

Según otra realización particular, dicha matriz inorgánica es un material silíceo amorfo que comprende Si y un elemento seleccionado Sn, Zr, Ti, Ga, Ta, Al, o combinaciones de los mismos.

Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas inorgánicas amorfas utilizadas se pueden mencionar sólidos conformados por óxidos de metales alcalino-térreos (MgO, CaO, BaO) preferentemente MgO, junto con óxidos de otros tipos de metales, y en general óxidos mixtos derivados de arcillas aniónicas, como por ejemplo hidróxidos dobles laminares del tipo hidrotalcita (Mg/Al).

Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas microporosas utilizadas se pueden mencionar: silicatos microporosos incluidas zeolitas pura sílice, alumino-silicatos microporosos incluidas Al-zeolitas, metalo-silicatos microporosos incluidas Me-zeolitas, alumino-fosfatos microporosos (AlPO´s, APO´s, etc.), alumino-fosfatos microporosos conteniendo metales (Me-APO´s), silico-aluminofosfatos microporosos (SAPO´s, TAPSO´s, etc.). También se pueden utilizar como matrices inorgánicas microporosas materiales laminares como las arcillas y arcillas pilareadas, del tipo bentonita, montmorillonite, entre otros.

Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas mesoporosas utilizadas se pueden mencionar: silicatos, alumino-silicatos, y en general metalo-silicatos mesoporosos con estructura hexagonal o cúbica, tales como MCM-41, MCM-48, SBA-15, HMS, MSA, entre otros. También se pueden utilizar como matrices sólidas mesoporosas materiales mesoporosos obtenidos por deslaminación de precursores zeolíticos laminares, tales como ITQ-2 [A. Corma et al., *Nature*, *396*, 353, 1998], ITQ-6 [A. Corma et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, *39(8)*, 1499, 2000], entre otros.

Según una realización particular de la presente invención, el sólido carbonoso del CAT A posee un área superficial entre 50 y 1200 m^2/g y es un material seleccionado entre: carbones, carbones activos, nanotubos de carbono, grafenos, nitruros de carbón, y combinaciones de los mismos.

Según otra realización particular, el metal de transición en el catalizador “CAT B” y el catalizador “CAT C” está seleccionado entre Si y Sn, Zr, Ti, Ga, Ta, Al, o combinaciones de los mismos.

En otro caso particular del procedimiento de eterificación / reducción consecutivas descrito en la presente invención, puede utilizarse un catalizador metálico “CAT B” que puede consistir en un tamiz molecular microporoso, un tamiz molecular mesoporoso, o incluso materiales silíceos amorfos, conteniendo Si y un elemento seleccionado entre Sn, Zr, Ti, Ta, Ga, Al, o combinaciones de los mismos.

En un caso particular de la presente invención, el tamiz molecular microporoso utilizado como catalizador es una zeolita del tipo Beta en la que una parte de los átomos de silicio son substituidos por un elemento seleccionado entre estaño, zirconio, titanio, aluminio, galio, tántalo y combinaciones de los mismos. Un tamiz molecular microporoso del tipo zeolita Beta puede responder a la siguiente fórmula empírica en su estado calcinado y anhidro:

$$y(A_{1/n}{}^{n+}\,XO_2) : t\,TO_2 : SiO_2 : x\,SnO_2$$

en la que,

- X representa al menos un elemento trivalente, preferentemente seleccionado entre Al, o Ga, o Ta, o combinaciones de los mismos,
- y es un número comprendido entre 0 y 0,2,
- A representa un catión mono-, di-, o tri-valente, o combinaciones de los mismos,
- n = 1, 2 o 3,
- T representa al menos un elemento tetravalente distinto de Si y Sn, preferentemente seleccionado entre Zr o Ti, o combinaciones de los mismos,
- t es un número comprendido entre 0 y 0,2,
- x es un número comprendido entre 0 y 0,2, y preferentemente entre 0,001 y 0,1.

Los materiales microporosos del tipo zeolita Beta son preparados por un proceso de cristalización hidrotermal en un medio reaccionante que comprende una fuente de silicio, una fuente de estaño y/o zirconio, eventualmente otro metal (M), un agente director de estructura, un agente movilizador como OH^- o F^-, eventualmente peróxido de hidrógeno y agua.

Numerosas fuentes de silicio con dicho elemento en grado de oxidación +4 pueden ser utilizados. Como ejemplos no limitantes pueden citarse: sílices en forma de hidrogeles, aerogeles, xerogeles, en suspensiones coloidales, sílices obtenidas por precipitación a partir de soluciones de silicatos solubles o de la hidrólisis de ésteres silíceos como por ejemplo $Si(OCH_3)_4$ y $Si(OC_2H_5)_4$. También pueden utilizarse compuestos hidrolizables

de silicio tetravalente como por ejemplo halogenuros de silicio o compuestos análogos. La fuente de silicio preferentemente seleccionada son los silicatos alquílicos, y más preferentemente el tetra-etil-silicate.

Como ejemplos no limitantes de fuentes de estaño pueden citarse: los halogenuros de estaño, y de entre ellos preferentemente el $SnCl_4$, los alcóxidos de estaño, el estaño metálico, los estannatos de metales alcalinos o alcalino-térreos, y los compuestos del tipo alquil-estaño.

Como ejemplos no limitantes de fuentes de zirconio pueden citarse: los óxidos e hidróxidos de zirconio, cristalinos u amorfos, los compuestos hidrolizables de zirconio, como por ejemplo los halogenuros de zirconio, los derivados del tipo alquil-zirconatos, las sales solubles de zirconio, entre otros.

Como ejemplos no limitantes de agentes directores de estructura, pueden citarse: los del tipo iónicos tales como iones tetraetilamonio, dialquildibenzilamonio, bis-piperidinio como por ejemplo el 4,4'-trimetilen-bis-(N-bencil-N-metilpiperidinio). Estos iones pueden estar en forma de compuestos del tipo hidróxido o halogenuros, de preferencia cloruros o bromuros. También pueden citarse como ejemplos de agentes directores de estructura compuestos del tipo aza-policíclicos, como por ejemplo el 1,4-diazabiciclo-2,2,2-octano.

Según el procedimiento de la presente invención, estos materiales del tipo tamiz molecular microporoso pueden contener Si, y al menos uno de los siguientes elementos: Sn, Zr, Ti, Ta, Ga, Al. En el material se pueden introducir, por ejemplo mediante un proceso de sililación, enlaces Si-C, conformando un composite orgánico-inorgánico. Dicho composite orgánico-inorgánico comprende además de Si, al menos un elemento seleccionado entre Sn, Zr, Ti, Ta, Ga, Al, pudiendo también contener algunos átomos de silicio unidos a carbono producidos, por ejemplo, mediante un procedimiento que comprende una etapa de sililación durante la síntesis o bien mediante un procedimiento que comprende una etapa de sililación post-síntesis.

Dichos composites orgánico-inorgánicos pueden ser un tamiz molecular microporoso que comprende además de Si, al menos un elemento seleccionado entre Sn, Zr, Ti, Ta, Ga, Al, y silicio unido a carbono, o bien pueden consistir en sólidos silíceos inorgánicos amorfos químicamente combinados con un elemento seleccionado entre Sn, Zr, Ti, Ta, Ga, Al, o combinaciones de los mismos, en proporciones entre 0.2 y 8% en peso de un elemento seleccionado entre Sn, Zr, Ti, Ta, Ga, Al, o combinaciones de los mismos, en forma de óxido sobre el catalizador total, y que contienen silicio unido a carbono.

Entre dichos materiales microporosos se pueden citar tamices moleculares que poseen una estructura correspondiente a una zeolita seleccionada entre Beta, Mordenita e ITQ-16 [Corma et al., *WO* 2002030821 A1; *WO* 2002064503 A1; y también *Chem. Commun.*, *18*, 1720, 2001], sin ser estos ejemplos limitantes. En el caso particular de que el material microporoso posea una estructura cristalina de tipo Beta, ésta puede estar seleccionada entre las estructuras cristalinas de una zeolita Beta, de un polimorfo de la zeolita Beta, y de combinaciones de los mismos.

Según una realización particular, en dicha zeolita Beta los átomos de Si son parcialmente substituidos por Sn, o Zr, Ti, Ga, o Ta, o Al, o combinaciones de los mismos.

En un caso particular de la presente invención, el tamiz molecular mesoporoso utilizado como catalizador es un material del tipo MCM-41 en el que una parte de los átomos de silicio son substituidos por un elemento seleccionado entre estaño, zirconio, titanio, aluminio, galio, tántalo y combinaciones de los mismos. El precursor del tamiz molecular mesoporoso del tipo MCM-41 utilizado como catalizador puede tener la fórmula química:

$$y(A^{n+}_{1/n}\, XO_2) : t\, TO_2 : (1\text{-}m)S,O_2 : x\, SnO_2 : m\, R_{(4\text{-}p)}\, SiO_{P/2} : s\, S$$

en la que

- A representa uno o más cationes de compensación mono-, di- o tri-valentes, o combinaciones de los mismos,
- X representa al menos un elemento trivalente, preferentemente seleccionado entre Al, Ga, o Ta, o combinaciones de los mismos
- y es un número comprendido entre 0 y 0,2,
- n = 1, 2 o 3,
- T representa al menos un elemento tetravalente distinto de Si y Sn, preferentemente seleccionado entre Zr o Ti, o combinaciones de los mismos,
- t es un número comprendido entre 0 y 1, y preferentemente entre 0 y 0,2,
- x está comprendido entre 0 y 0,2,
- S representa un compuesto orgánico,
- s es un número que puede variar entre 0 y 0,5.
- m es un número comprendido entre 10-6 y 0,66,
- p es un número comprendido entre 3 y 1,
- y donde R es un grupo alquilo, aromático o una combinación de ambos que proviene del agente sililante que contiene los enlaces Si-C.

El compuesto orgánico correspondiente al grupo S se extrae por vía química y el tamiz molecular mesoporoso se somete a un tratamiento post-síntesis con un agente sililante que da lugar a la formación de nuevos enlaces Si-C.

Según el procedimiento de la presente invención, estos materiales del tipo tamiz molecular mesoporoso pueden contener Si y un elemento seleccionado entre, Sn, Zr, Ti, Ta, Ga, Al, o combinaciones de los mismos, y enlaces Si-C, conformando un composite orgánico-inorgánico. Dicho composite orgánico-inorgánico que comprende al menos Si y un elemento seleccionado entre Sn, Zr, Ti, Ta, Ga, Al, o combinaciones de los mismos, y silicio unido a carbono se obtiene mediante un procedimiento que comprende una etapa de sililación durante la síntesis o bien mediante un procedimiento que comprende una etapa de sililación post-síntesis.

Dichos composites orgánico-inorgánicos pueden ser un tamiz molecular mesoporoso que comprende además de Si, al menos un elemento seleccionado entre Sn, Zr, Ti, Ta, Ga, Al, y silicio unido a carbono, o bien pueden consistir en sólidos silíceos inorgánicos amorfos químicamente combinados con un elemento seleccionado entre Sn, Zr, Ti, Ta, Ga, Al, o combinaciones de los mismos, en proporciones entre 0.2 y 8% en peso de un elemento seleccionado entre Sn, Zr, Ti, Ta, Ga, Al, o combinaciones de los mismos, en forma de óxido sobre el catalizador total, y que contienen silicio unido a carbono.

Según una realización particular, en el tamiz molecular mesoporoso los átomos de Si son parcialmente substituidos por Sn, o Zr, Ti, Ga, o Ta, o Al, o combinaciones de los mismos.

Entre dichos materiales sólidos mesoporosos, se pueden citar materiales mesoporosos ordenados como por ejemplo MCM-41, MCM-48, SBA-15, HMS, y otros amorfos, como sílice amorfa. El estaño, zirconio, titanio, tántalo, galio, o combinaciones de los mismos, se introduce en la etapa de síntesis, o en un tratamiento posterior a la síntesis. Además, dichos materiales pueden presentar grupos orgánicos anclados en su superficie.

En otro caso particular del procedimiento de eterificación / reducción consecutivas descrito en la presente invención, puede utilizarse un catalizador metálico “CAT C” que puede consistir en un metal noble o una de sus sales, como por ejemplo Au, Pd, Ag, Pt, Ru, Re, Rh, o combinaciones de los mismos, soportado, o incluido, en la estructura de un sólido inorgánico del tipo tamiz molecular microporoso, o tamiz molecular mesoporoso, o incluso materiales silíceos amorfos, conteniendo además de Si, al menos un metal de transición seleccionado entre Sn, Zr, Ti, Ta, Ga, Al. Preferentemente, el catalizador metálico “CAT C” contiene Pd, Pt, Ru, Rh, o combinaciones de los mismos, y más preferentemente Pt, o Pt combinado con un segundo metal. Preferentemente, para soportar el o los metales nobles en el catalizador “CAT C” se utilizan tamices moleculares microporosos conteniendo además de Si, al menos un metal de transición seleccionado entre Sn, Zr, Ti, Ta, Ga, Al, y más preferentemente estructuras microporosas del tipo zeolita Beta.

Un tamiz molecular microporoso del tipo zeolita Beta utilizado como matriz inorgánica del catalizador metálico “CAT C” puede responder a la siguiente fórmula empírica en su estado calcinado y anhidro:

$$y(A_{1/n}{}^{n+}\,XO_2) : t\,TO_2 : SiO_2 : x\,SnO_2$$

en la que,

- X representa al menos un elemento trivalente, preferentemente seleccionado entre Al, o Ga, o Ta, o combinaciones de los mismos,
- y es un número comprendido entre 0 y 0,2,
- A representa un catión mono-, di-, o tri-valente, o combinaciones de los mismos,
- n = 1, 2 o 3,
- T representa al menos un elemento tetravalente distinto de Si y Sn, preferentemente seleccionado entre Zr o Ti, o combinaciones de los mismos,
- t es un número comprendido entre 0 y 0,2,
- x es un número comprendido entre 0 y 0,2, y preferentemente entre 0,001 y 0,1.

Los materiales microporosos del tipo zeolita Beta son preparados por un proceso de cristalización hidrotermal en un medio reaccionante que comprende una fuente de silicio, una fuente de estaño y/o zirconio, eventualmente otro metal (M), un agente director de estructura, un agente movilizador como OH^- o F^-, eventualmente peróxido de hidrógeno y agua.

Numerosas fuentes de silicio con dicho elemento en grado de oxidación +4 pueden ser utilizados. Como ejemplos no limitantes pueden citarse: sílices en forma de hidrogeles, aerogeles, xerogeles, en suspensiones coloidales, sílices obtenidas por precipitación a partir de soluciones de silicatos solubles o de la hidrólisis de ésteres silíceos como por ejemplo $Si(OCH_3)_4$ y $Si(OC_2H_5)_4$. También pueden utilizarse compuestos hidrolizables de silicio tetravalente como por ejemplo halogenuros de silicio o compuestos análogos. La fuente de silicio preferentemente seleccionada son los silicatos alquílicos, y más preferentemente el tetra-etil-silicato.

Como ejemplos no limitantes de fuentes de estaño pueden citarse: los halogenuros de estaño, y de entre ellos preferentemente el $SnCl_4$, los alcóxidos de estaño, el estaño metálico, los estannatos de metales alcalinos o alcalino-térreos, y los compuestos del tipo alquil-estaño.

Como ejemplos no limitantes de fuentes de zirconio pueden citarse: los óxidos e hidróxidos de zirconio, cristalinos u amorfos, los compuestos hidrolizables de zirconio, como por ejemplo los halogenuros de zirconio, los derivados del tipo alquil-zirconatos, las sales solubles de zirconio, entre otros.

Como ejemplos no limitantes de agentes directores de estructura, pueden citarse: los del tipo iónicos tales como iones tetraetilamonio, dialquildibenzilamonio, bis-piperidinio como por ejemplo el 4,4'-trimetilen-bis-(N-bencil-N-metilpiperidinio). Estos iones pueden estar en forma de compuestos del tipo hidróxido o halogenuros, de preferencia cloruros o bromuros. También pueden citarse como ejemplos de agentes directores de estructura compuestos del tipo aza-policíclicos, como por ejemplo el 1,4-diazabiciclo-2,2,2-octano.

Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas microporosas utilizadas se pueden mencionar: silicatos microporosos incluidas zeolitas pura sílice, alumino-silicatos microporosos incluidas Al-zeolitas, metalo-silicatos microporosos incluidas Me-zeolitas, alumino-fosfatos microporosos (AlPO´s, APO´s, etc.), alumino-fosfatos microporosos conteniendo metales (Me-APO´s), silico-aluminofosfatos microporosos (SAPO´s, TAPSO´s, etc.).

Según una realización particular, la matriz inorgánica descrita según la presente invención es un material amorfo seleccionado entre uno o más óxidos de metales, uno o más óxidos mixtos de metales, y combinaciones de los mismos.

Como ejemplos no limitantes de matrices sólidas mesoporosas utilizadas se pueden mencionar: silicatos, alumino-silicatos, y en general metalo-silicatos mesoporosos con estructura hexagonal o cúbica, tales como MCM-41, MCM-48, SBA-15, HMS, MSA, entre otros. También se pueden utilizar como matrices sólidas mesoporosas materiales mesoporosos obtenidos por deslaminación de precursores zeolíticos laminares, tales como ITQ-2, ITQ-6, entre otros.

En el caso particular del catalizador metálico "CAT C" descrito en la presente invención, la incorporación, o soportado, o inclusión de un metal noble o una de sus sales, como por ejemplo Au, Pd, Ag, Pt, Ru, Re, Rh, o combinaciones de los mismos, en la estructura de una matriz sólida inorgánica puede llevarse a cabo durante la etapa de síntesis de la mencionada matriz inorgánica, o bien a través de etapas post-síntesis. Estas etapas de post-síntesis pueden estar seleccionada entre: impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente (o a volumen de poro), precipitación, deposición, precipitación-deposición, y combinaciones de las mismas. Para llevar a cabo esta etapa de incorporación, soportado, o inclusión post-síntesis, las correspondientes fuentes de metales o de sales metálicas a ser incorporadas se disuelven previamente y en cantidad adecuada en un disolvente. Como ejemplos no limitantes de disolventes apropiados para esta incorporación del metal post-síntesis se pueden citar: agua, metanol, etanol, iso-propanol, 1-butanol, 2-butanol, y mezclas de los mismos. También se pueden utilizar para esta etapa de incorporación post-síntesis disolventes como: éter etílico, tert-butil-metil éter, acetona, 2-butanona, metil-iso-butil cetona, acetato de etilo, acetonitrilo, cloruro de metileno, cloroformo, sin ser estos ejemplos limitantes.

El procedimiento para la eterificación / reducción consecutivas de compuestos del tipo mono-furfuril derivados en presencia de alcoholes está caracterizado porque las reacciones de eterificación / reducción se puede llevar a cabo de manera consecutiva en cascada y en un mismo reactor, o en dos etapas en reactores independientes.

En el caso de que las reacciones de eterificación / reducción se lleven a cabo de manera consecutiva en cascada y en un mismo reactor ("one pot"), el reactor utilizado puede ser un reactor discontinuo, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), en un reactor continuo de lecho fijo, en un reactor de lecho fluidizado, o un reactor de lecho ebullente.

En el caso de que las reacciones de eterificación / reducción se lleven a cabo de manera independiente, el reactor utilizado para la reacción de eterificación puede ser un reactor discontinuo, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), en un reactor continuo de lecho fijo, en un reactor de lecho fluidizado, o un reactor de lecho ebullente.

En el caso de que las reacciones de eterificación / reducción se lleven a cabo de manera independiente, el reactor utilizado para la reacción de de reducción puede ser un reactor discontinuo, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), un reactor semi-continuo, o un reactor continuo de lecho fijo.
Según una realización particular de la presente invención, las reacciones de eterificación / reducción consecutivas de compuestos furánicos se pueden llevar a cabo de maenra preferente con una relación en peso del alcohol al compuesto furánico comprendida entre 2 y 200, una temperatura preferente de entre 20 y 250 ºC, en un tiempo de reacción preferente comprendido entre 2 minutos y 200 horas y a una presión total en el sistema comprendida preferentemente entre presión atmosférica y 50 bares.

En una realización de la presente invención el procedimiento de eterificación / reducción consecutivas de compuestos del tipo mono-furfuril derivados en presencia de alcoholes se lleva a cabo mediante una reacción en cascada poniendo en contacto una mezcla reactiva que contiene uno o más mono-furfuril derivados, una fuente de hidrógeno (preferiblemente, H_2 o N_2 enriquecido con H_2), uno o más alcoholes, con uno o más catalizadores metálicos seleccionado entre “CAT A”, “CAT B”, “CAT C”, o una mezcla de ellos, en un intervalo de presiones que puede oscilar desde presión atmosférica hasta los 50 bares, a una temperatura comprendida entre 20 y 250ºC, durante tiempos de reacción que pueden variar entre 2 minutos y 200 horas dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción empleadas.

En el procedimiento según la presente invención llevada a cabo en una reacción en cascada la relación en peso del mono-furfuril derivado al catalizador se encuentra comprendida entre 1 y 200, y más preferentemente entre 2 y 100. La relación en peso entre el alcohol y el mono-furfuril derivado puede estar comprendida entre 2 y 200.

En el caso de que la eterificación / reducción se lleva a cabo de manera consecutiva en cascada en un reactor discontinuo, la relación en peso del mono-furfuril derivado al catalizador está comprendida preferentemente entre 2 y 200, más preferentemente entre 2 y 100. La relación en peso entre el alcohol y el mono-furfuril derivado puede estar comprendida preferentemente, entre 2 y 200, y más preferentemente entre 2 y 100. La temperatura del procedimiento en un reactor discontinuo está comprendida preferentemente entre 20 y 250ºC, más preferentemente entre 40 y 200ºC. El tiempo de reacción en un reactor discontinuo oscila preferentemente entre 2 minutos y 36 horas. La reacción de eterificación / reducción cuando se lleva a cabo en un reactor discontinuo se realiza a una presión total en el sistema comprendida preferentemente entre presión atmosférica y 50 bares.

En el caso de que la eterificación / reducción se lleva a cabo de manera consecutiva en cascada en un reactor continuo, la relación en peso del mono-furfuril derivado al catalizador está comprendida preferentemente entre 1 y 200. La relación en peso entre el alcohol y el mono-furfuril derivado puede estar comprendida preferentemente, entre 2 y 200, y más preferentemente entre 2 y 100. La temperatura del procedimiento en un reactor continuo está comprendida preferentemente entre 20 y 250ºC, más preferentemente entre 20 y 200ºC. El tiempo de reacción en un reactor discontinuo oscila preferentemente entre 2 minutos y 200 horas. La reacción de eterificación / reducción cuando se lleva a cabo en un reactor continuo se realiza a una presión total en el sistema comprendida preferentemente entre presión atmosférica y 50 bares.

En una realización de la presente invención el procedimiento de eterificación / reducción de compuestos del tipo mono-furfuril derivados en presencia de alcoholes se lleva a cabo mediante reacciones independientes poniendo en contacto una mezcla reactiva que contiene uno o más mono-furfuril derivados, uno o más alcoholes, con un catalizador metálico “CAT A”, o un catalizador metálico “CAT B”, o un catalizador metálico “CAT C”, o una mezcla de ellos, en presencia o no de una fuente de hidrógeno (preferiblemente, H_2 o N_2 enriquecido con H_2, o sólo N_2), en un intervalo de presiones que puede oscilar desde presión atmosférica hasta los 50 bares, a una temperatura comprendida entre 10 y 250ºC, durante tiempos de reacción que pueden variar entre 2 minutos y 1000 horas dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción empleadas.

En el procedimiento según la presente invención llevada a cabo en dos reacciones independientes la relación en peso del mono-furfuril derivado al catalizador se encuentra comprendida entre 1 y 200, y preferentemente entre 2 y 100. La relación en peso entre el alcohol y el mono-furfuril derivado puede estar comprendida preferentemente entre 2 y 200.

En el caso de que el proceso de eterificación / reducción se lleva a cabo en dos reacciones independientes, y la reacción de eterificación se realiza en un reactor discontinuo y en ausencia de hidrógeno, la relación en peso del mono-furfuril derivado al catalizador está comprendida preferentemente entre 2 y 200, más preferentemente entre 2 y 100. La relación en peso entre el alcohol y el mono-furfuril derivado puede estar comprendida preferentemente, entre 2 y 200, y más preferentemente entre 2 y 100. La temperatura del procedimiento en un reactor discontinuo está comprendida preferentemente entre 20 y 250ºC, más preferentemente entre 40 y 200ºC. El tiempo de reacción en un reactor discontinuo oscila preferentemente entre 2 minutos y 36 horas. La reacción de eterificación cuando se lleva a cabo en un reactor discontinuo se realiza a una presión total en el sistema comprendida preferentemente entre presión atmosférica y 50 bares, y más preferentemente entre presión atmosférica y 15 bares.

En el caso de que el proceso de eterificación / reducción se lleva a cabo en dos reacciones independientes, y la reacción de eterificación se realiza en un reactor continuo y en ausencia de hidrógeno, la relación en peso del mono-furfuril derivado al catalizador está comprendida preferentemente entre 1 y 200, más preferentemente entre 2 y 100. La relación en peso entre el alcohol y el mono-furfuril derivado puede estar comprendida preferentemente, entre 2 y 200, y más preferentemente entre 2 y 100. La temperatura del procedimiento en un reactor continuo está comprendida preferentemente entre 20 y 250ºC, más preferentemente entre 20 y 200ºC. El tiempo de reacción en un reactor discontinuo oscila preferentemente entre 2 minutos y 200 horas. La reacción de eterificación cuando se lleva a cabo en un reactor continuo se realiza a una presión total en el sistema

comprendida preferentemente entre presión atmosférica y 50 bares, y más preferentemente entre presión atmosférica y 15 bares.

En el caso de que el proceso de eterificación / reducción se lleva a cabo en dos reacciones independientes, y la reacción de reducción se realiza en un reactor discontinuo en presencia de hidrógeno, la relación en peso del mono-furfuril derivado al catalizador está comprendida preferentemente entre 2 y 200, más preferentemente entre 2 y 100. La relación en peso entre el alcohol y el mono-furfuril derivado puede estar comprendida preferentemente, entre 2 y 200, y más preferentemente entre 2 y 100. La temperatura del procedimiento en un reactor discontinuo está comprendida preferentemente entre 20 y 250ºC, más preferentemente entre 40 y 200ºC. El tiempo de reacción en un reactor discontinuo oscila preferentemente entre 2 minutos y 36 horas. La reacción de eterificación cuando se lleva a cabo en un reactor discontinuo se realiza a una presión total en el sistema comprendida preferentemente entre presión atmosférica y 50 bares.

En el caso de que el proceso de eterificación / reducción se lleva a cabo en dos reacciones independientes, y la reacción de eterificación se realiza en un reactor continuo, la relación en peso del mono-furfuril derivado al catalizador está comprendida preferentemente entre 1 y 500, más preferentemente entre 2 y 200. La relación en peso entre el alcohol y el mono-furfuril derivado puede estar comprendida preferentemente, entre 2 y 200, y más preferentemente entre 2 y 100. La temperatura del procedimiento en un reactor continuo está comprendida preferentemente entre 20 y 250ºC, más preferentemente entre 20 y 200ºC. El tiempo de reacción en un reactor discontinuo oscila preferentemente entre 2 minutos y 200 horas. La reacción de eterificación cuando se lleva a cabo en un reactor continuo se realiza a una presión total en el sistema comprendida preferentemente entre presión atmosférica y 50 bares.

La presente invención describe un proceso, preferentemente en una reacción de tipo cascada, para la eterificación / reducción consecutivas de un compuesto que contenga uno o más anillos furánicos, preferentemente un mono-furfuril derivado, y más preferentemente furfural y 5-hidroximetil furfural, en presencia de uno o más alcoholes y uno o más catalizadores, y eventualmente hidrógeno. Mediante el procedimiento de la presente invención se pueden obtener los correspondientes tetrahidro-furfuril éteres con excelentes rendimientos, y también mezclas de furfuril-éteres y tetrahidro-furfuril éteres, los cuales pueden ser fácilmente separados por destilación fraccionada, o ser utilizados en mezclas de composiciones adecuadas como aditivos para diesel.

El proceso que se describe en la presente invención posee importantes ventajas competitivas cuando se lo compara con otros procesos ya descritos. En primer lugar, este proceso permite la obtención eficiente y altamente selectiva de los derivados del tipo tetrahidro-furfuril éteres a partir de furfuril derivados y alcoholes, con rendimientos por paso cercanos al 90%, y rendimientos globales al correspondiente producto final cercanos al 80%. En segundo lugar, el proceso puede llevarse a cabo mediante una reacción en cascada (“one-pot”) en ausencia de disolvente y a bajas presiones de H_2 (<10bares) y temperaturas (≤130ºC). Además, el proceso se puede llevar a cabo con una combinación de catalizadores sólidos heterogéneos de fácil producción y aplicación en el sistema reactivo, eliminando los riesgos y peligros de manipulación de algunos catalizadores de hidrogenación, como por ejemplo Ni/SiO_2.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de los catalizadores metálicos y la aplicación de los mismos en el proceso de eterificación / reducción consecutivas de mono-furfuril derivados en presencia de alcoholes para la obtención de tetrahidro-furfuril éteres, y se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Este ejemplo ilustra la síntesis de una zeolita Sn-Beta (CAT B).

En un recipiente se mezclan 30,00 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y 32,99 g de una solución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 35% en peso). Después de 90 minutos, se añade una solución de 0,43 g de $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (98%) en 2,75 g de agua y la mezcla se agita hasta que el etanol formado por la hidrólisis del TEOS se evapore. A esta solución transparente se adicionan 3,20 g de HF (48% en peso), obteniéndose un pasta espesa. Finalmente, se añade una suspensión de 0,36 g de semillas de zeolita Beta (preparadas según se describe en la Patente Española P9501552) en 1,75 g de agua. La composición final de gel obtenida se detalla en la siguiente fórmula:

$$SiO_2: 0{,}54\ TEAOH: 0{,}008\ SnO_2: 0{,}54\ HF: 7{,}5\ H_2O$$

El gel se dispone en un autoclave de acero inoxidable con interior recubierto de Teflón®, se calienta a 140 ºC y se hace reaccionar durante 11 días con agitación. Después de 11 días, el producto es recuperado por filtración,

revelándose a través de un análisis por difracción de rayos X que posee la estructura de la zeolita Beta con una cristalinidad de alrededor del 95%. Análisis químicos posteriores muestran que el producto contiene 1,62% en peso de estaño. El producto se calcina a 580 ºC durante 3 horas y mantiene su cristalinidad.

Ejemplo 2: Este ejemplo ilustra la síntesis de una zeolita Zr-Beta (CAT B).

En un recipiente se mezclan 37,50 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y 41,23 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 35% en peso). Después de 90 minutos, se añade una solución de 0,49 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (98%) en 3,50 g de agua y la mezcla se agita hasta que el etanol formado por la hidrólisis del TEOS se evapore. A esta solución transparente se adicionan 4,08 g de HF (48% en peso), obteniéndose un pasta espesa. Finalmente, se añade una suspensión de 0,45 g de semillas de zeolita Beta (preparadas según se describe en la Patente Española P9501552) en 2,50 g de agua. La composición final de gel obtenida se detalla en la siguiente fórmula:

SiO_2: 0,54 TEAOH: 0.008 ZrO_2: 0,54 HF: 7,5 H_2O

El gel se dispone en un autoclave de acero inoxidable con interior recubierto de Teflón®, se calienta a 140 ºC y se hace reaccionar durante 14 días con agitación. Después de 14 días, el producto es recuperado por filtración, revelándose a través de un análisis por difracción de rayos X que posee la estructura de la zeolita Beta con una cristalinidad de alrededor del 95%. Análisis químicos posteriores muestran que el producto contiene 1,15% en peso de zirconio. El producto se calcina a 580 ºC durante 3 horas y mantiene su cristalinidad.

Ejemplo 3: Este ejemplo ilustra la síntesis de una zeolita Al-Beta (CAT B) con una relación molar Si/Al = 50.

En un recipiente se mezclan 20,00 g de tetraetilortosilicato (TEOS), 21,80 g de una solución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 35% en agua), 0,39 g de iso-propóxido de Al y 5,00 g de agua. La mezcla resultante se deja agitando hasta completa evaporación del etanol formado por la hidrólisis del TEOS. A esta solución se adicionan 2,16 g de HF (48% en peso), obteniéndose un pasta espesa. Finalmente, se añade una suspensión de 0,25 g de semillas de zeolita Beta (preparadas según se describe en la Patente Española P9501552) en 2,00 g de agua. La composición final de gel obtenida se detalla en la siguiente fórmula:

SiO_2: 0,54 TEAOH: 0,01 Al_2O_3: 0,54 HF: 7,5 H_2O.

El gel se dispone en un autoclave de acero inoxidable con interior recubierto de Teflón®, se calienta a 140 ºC y se hace reaccionar durante 2 días con agitación. Después de 2 días, el producto es recuperado por filtración, revelándose a través de un análisis por difracción de rayos X que posee la estructura de la zeolita Beta con una cristalinidad cercana al 100%. Análisis químicos posteriores muestran que el producto tiene una relación molar Si/Al = 50. El producto se calcina a 580 ºC durante 3 horas y su cristalinidad es >93% (tamaño de cristal ≈0,3 μm, vol. de microporo = 0,19 cm^3/g).

Ejemplo 4: Este ejemplo ilustra la síntesis de una zeolita Ga-Beta (CAT B).

En un recipiente se mezclan 20,00 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y 22,03 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 35% en peso). Después de 90 minutos, se añade una solución de 0,42 g de $Ga(NO_3)_3 \cdot 10H_2O$ en 3,00 g de agua y la mezcla se agita hasta que el etanol formado por la hidrólisis del TEOS se evapore. A esta solución transparente se adicionan 2,16 g de HF (48% en peso), obteniéndose un pasta espesa. Finalmente, se añade una suspensión de 0,25 g de semillas de zeolita Beta (preparadas según se describe en la Patente Española P9501552) en 2,00 g de agua. La composición final de gel obtenida se detalla en la siguiente fórmula:

SiO_2: 0,54 TEAOH: 0,005 Ga_2O_3: 0,54 HF: 7,5 H_2O

El gel se dispone en un autoclave de acero inoxidable con interior recubierto de Teflón®, se calienta a 140 ºC y se hace reaccionar durante 7 días con agitación. Después de 7 días, el producto es recuperado por filtración, revelándose a través de un análisis por difracción de rayos X que posee la estructura de la zeolita Beta con una cristalinidad de alrededor del 100%. Análisis químicos posteriores muestran que el producto contiene 1,21% en peso de galio. El producto se calcina a 580 ºC durante 3 horas y mantiene su cristalinidad.

Ejemplo 5: Este ejemplo ilustra la síntesis de una zeolita Ta-Beta (CAT B).

En un recipiente se mezclan 20,00 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y 0,39 g de etóxido de Ta (V). Después se añaden 22,03 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 35% en peso) y 2,00 g de agua y la mezcla se agita hasta que el etanol formado por la hidrólisis del TEOS se evapore. A esta solución transparente se adicionan 2,16 g de HF (48% en peso), obteniéndose un pasta espesa. Finalmente, se añade una suspensión de 0,25 g de semillas de zeolita Beta (preparadas según se describe en la Patente Española P9501552) en 2,00 g de agua. La composición final de gel obtenida se detalla en la siguiente fórmula:

SiO_2: 0,54 TEAOH: 0,005 Ta_2O_5: 0,54 HF: 4,0 H_2O

El gel se dispone en un autoclave de acero inoxidable con interior recubierto de Teflón®, se calienta a 140 ºC y se hace reaccionar durante 14 días con agitación. Después de 14 días, el producto es recuperado por filtración, revelándose a través de un análisis por difracción de rayos X que posee la estructura de la zeolita Beta con una cristalinidad de alrededor del 85%. Análisis químicos posteriores muestran que el producto contiene 2,74% en peso de tántalo. El producto se calcina a 580 ºC durante 3 horas y mantiene su cristalinidad.

Ejemplo 6: Este ejemplo ilustra la síntesis de una zeolita Sn-Zr-Beta (CAT B) con una relación molar Si/Sn = 96 y una relación molar Si/Zr = 266.

En un recipiente se mezclan 20,00 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y 22,08 g de una solución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 35% en peso). Después de 90 minutos, se añade una disolución de 0,28 g de $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (98%) y 0,13 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (98%) en 7,00 g de agua y la mezcla se agita hasta que el etanol formado por la hidrólisis del TEOS se evapore. A esta solución se adicionan 2,16 g de HF (48% en peso), obteniéndose un pasta espesa. Finalmente, se añade una suspensión de 0,25 g de semillas de zeolita Beta (preparadas según se describe en la Patente Española P9501552) en 2,00 g de agua. La composición final de gel obtenida se detalla en la siguiente fórmula:

$$SiO_2: 0{,}54\ TEAOH: 0{,}008\ SnO_2: 0{,}004\ ZrO_2: 0{,}54\ HF: 7{,}5\ H_2O$$

El gel se dispone en un autoclave de acero inoxidable con interior recubierto de Teflón®, se calienta a 140 ºC y se hace reaccionar durante 25 días con agitación. Después de 25 días, el producto es recuperado por filtración, revelándose a través de un análisis por difracción de rayos X que posee la estructura de la zeolita Beta con una cristalinidad de alrededor del 95%. Análisis químicos posteriores muestran que el producto contiene un 1,97% en peso de estaño y un 0,55% en peso de zirconio (relación molar Sn/Zr = 2,77). El producto se calcina a 580 ºC durante 3 horas y mantiene su cristalinidad.

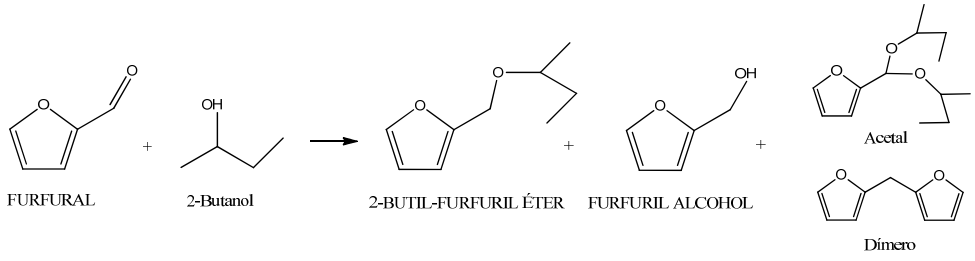
Ejemplo 7: Este ejemplo ilustra la preparación del material Pt/Sn-Beta (CAT C) mediante la incorporación de 1,4% en peso de Pt en la zeolita Sn-Beta sintetizada en el ejemplo 1.

Se prepara una disolución de 0,3033 g de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ en 13,44 ml de agua. Seguidamente, 0,70 ml de esta disolución se añaden lentamente mediante el método de impregnación a volumen incipiente a 0,7034 g de Sn-Beta sintetizada en el ejemplo 1 que se encuentran homogéneamente dispersos en un recipiente de fondo plano. El material obtenido se seca en estufa a 100 ºC durante 1 noche y luego se calcina a 580 ºC durante 3 horas, manteniendo su cristalinidad (>90%). Análisis químicos posteriores muestran que el producto contiene un 1,4% en peso de platino. El material sólido así obtenido se somete a un proceso de activación en atmósfera de H_2 a 350 ºC durante 3 horas para su posterior uso en experimentos catalíticos.

Ejemplo 8: Este ejemplo ilustra el uso de los materiales de los ejemplos 1 a 5 como catalizadores (“CAT B”) en la eterificación directa de furfural con 2-butanol en un reactor batch o discontinuo.

En un reactor de vidrio de 10 ml de dos bocas, una de ellas conectada a un condensador, y que contiene una barrita magnética, se introducen 100 mg de furfural, 1100 mg de 2-butanol, y 50 mg de un catalizador como los descritos en los Ejemplos 1 a 5 (“CAT B”). La segunda boca del reactor se cierra mediante un sistema con septum que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. Seguidamente, la temperatura de reacción se lleva hasta los 100 ºC, sumergiendo el reactor en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del compuesto furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Esquema reactivo:



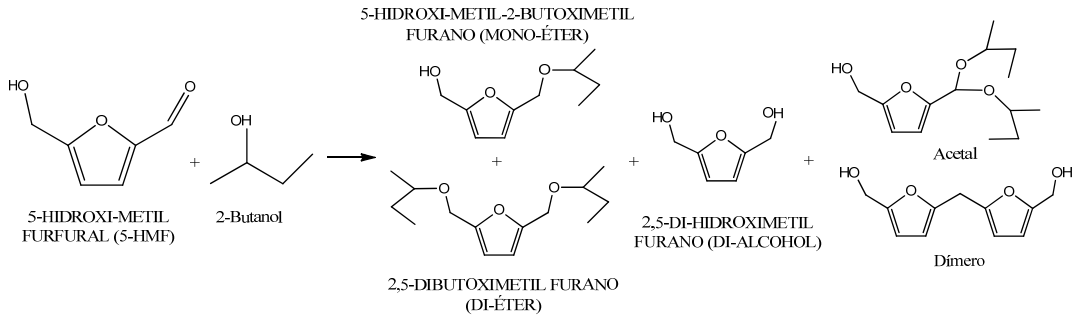
Catalizador		Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)		
Ejemplo Nº	Tipo		Furfuril Éter[a]	Furfuril Alcohol[b]	Otros[c]
1	Sn-Beta	27,2	70,0	22,0	8,0
2	Zr-Beta	48,2	63,0	30,0	7,0
3	Al-Beta	1,1	0	0	100,0
4	Ga-Beta	2,1	0	0	100,0
5	Ta-Beta	25,0	17,0	83,0	0

a-Furfuril Éter = 2-butil-furfuril éter.- b- Furfuril Alcohol = 2-hidroximetilfurano.- c- Otros = Acetal + Dímero.-

Ejemplo 9: Este ejemplo ilustra el uso de los materiales de los ejemplos 1 y 2 como catalizadores ("CAT B") en la eterificación directa de 5-hidroximetilfurfural con 2-butanol en un reactor batch o discontinuo.

En un reactor de vidrio de 10 ml de dos bocas, una de ellas conectada a un condensador, y que contiene una barrita magnética, se introducen 110 mg de 5-hidroximetilfurfural, 3300 mg de 2-butanol, y 50 mg de un catalizador como los descritos en los Ejemplos 1 y 2 ("CAT B"). La segunda boca del reactor se cierra mediante un sistema con septum que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. Seguidamente, la temperatura de reacción se lleva hasta los 100 ºC, sumergiendo el reactor en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del compuesto furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Esquema reactivo:



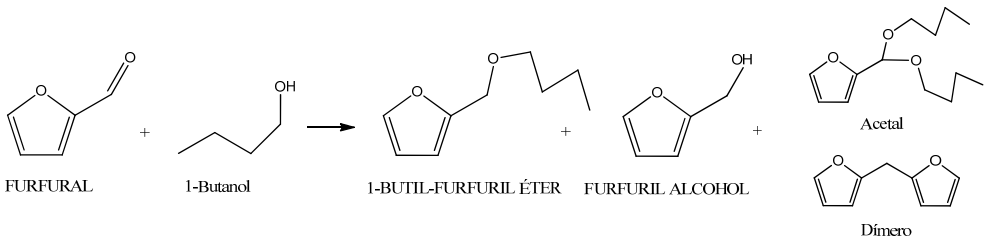
Catalizador		Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)		
Ejemplo Nº	Tipo		Mono- y Di-Éter[a]	Di-Alcohol[b]	Otros[c]
1	Sn-Beta	19,0	84,0	11,0	5,0
2	Zr-Beta	37,0	95,0	3,0	2,0

a-Mono-Éter = 5-hidroximetil-2-butoximetil furano y Di-Éter = 2,5-di-2-butoximetil-furano.- b- Di-Alcohol = 2,5-dihidroximetil-furano.- c- Otros = Acetal + Dímero.-

Ejemplo 10: Este ejemplo ilustra el uso de los materiales de los ejemplos 1 y 2 como catalizadores ("CAT B") en la eterificación directa de furfural con 1-butanol en un reactor batch o discontinuo.

En un reactor de vidrio de 10 ml de dos bocas, una de ellas conectada a un condensador, y que contiene una barrita magnética, se introducen 140 mg de furfural, 3000 mg de 1-butanol, y 50 mg de un catalizador como los descritos en los Ejemplos 1 y 2 ("CAT B"). La segunda boca del reactor se cierra mediante un sistema con septum que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. Seguidamente, la temperatura de reacción se lleva hasta los 100 ºC, sumergiendo el reactor en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del compuesto furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Esquema reactivo:



Catalizador		Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)		
Ejemplo Nº	Tipo		Furfuril Éter[a]	Acetal[b]	Otros[c]
1	Sn-Beta	25,5	46,0	44,0	10,0
2	Zr-Beta	17,1	38,5	50,5	11,0

a-Furfuril Éter = 1-butil-furfuril éter.- b- Acetal = 2-metil-(1,1-dibutoxi)-furano. - c- Otros = Furfuril Alcohol + Dímero.-

Ejemplo 11: Este ejemplo ilustra el uso de los materiales de los Ejemplos 1 y 2, y combinaciones de los mismos, como catalizador ("CAT B") en la eterificación directa de furfural con 2-butanol en un reactor batch o discontinuo.

En un reactor de vidrio de 10 ml de dos bocas, una de ellas conectada a un condensador, y que contiene una barrita magnética, se introducen 180 mg de furfural, 1100 mg de 2-butanol, y 100 mg de un catalizador o de una mezcla de catalizadores como los descritos en los Ejemplos 1 y 2 ("CAT B"). La segunda boca del reactor se cierra mediante un sistema con septum que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. Seguidamente, la temperatura de reacción se lleva hasta los 100 ºC, sumergiendo el reactor en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del compuesto furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Catalizador (Mezcla física, mg)		Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)		Rendimiento a Furfuril Éter[a] (% Mol.)
Sn-Beta (Ej. 1)	Zr-Beta (Ej. 2)		Furfuril Éter[a]	Furfuril Alcohol[b]	
100	0	20	83	8	16,6
85	15	29	71	21	20,6
65	35	38	63	30	23,9
50	50	40	48	45	19,2
35	65	37	46	52	17,0
15	85	34	43	53	14,6
0	100	33	46	50	15,2

a-Furfuril Éter = 2-butil-furfuril éter.- b- Furfuril Alcohol = 2-hidroximetilfurano.-

Ejemplo 12: Este ejemplo ilustra el uso del material preparado en el Ejemplo 6 comparado con la mezcla física 50:50 de los materiales de los Ejemplos 1 y 2, como catalizadores ("CAT B") en la eterificación directa de furfural con 2-butanol en un reactor batch o discontinuo.

En un reactor de vidrio de 10 ml de dos bocas, una de ellas conectada a un condensador, y que contiene una barrita magnética, se introducen 100 mg de furfural, 1100 mg de 2-butanol, y 50 mg de un catalizador como los descritos en los Ejemplos 1, 2 y 6 ("CAT B"), o una mezcla física 50:50 de los materiales de los Ejemplos 1 y 2. La segunda boca del reactor se cierra mediante un sistema con septum que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. Seguidamente, la temperatura de reacción se lleva hasta los 100 ºC, sumergiendo el reactor en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del compuesto furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Catalizador		Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)		
Ejemplo Nº	Tipo		Furfuril Éter[a]	Furfuril Alcohol[b]	Otros[c]
1	Sn-Beta	27,2	70,0	22,0	8,0
2	Zr-Beta	48,2	63,0	30,0	7,0

6	Sn-Zr-Beta	26,2	56,0	37,0	8,0
Sn-Beta + Zr-Beta (50:50)		33,6	87,4	10,0	2,6

a-Furfuril Éter = 2-butil-furfuril éter.- b- Furfuril Alcohol = 2-hidroximetilfurano.- c- Otros = Acetal + Dímero.-

Ejemplo 13: Este ejemplo ilustra el uso de la mezcla física 50:50 de los materiales preparados en los Ejemplos 1 y 2 como catalizador ("CAT B") en la eterificación directa de furfural con 2-butanol, 2-hexanol y 2-octanol en un reactor batch o discontinuo.

En un reactor de vidrio de 10 ml de dos bocas, una de ellas conectada a un condensador, y que contiene una barrita magnética, se introducen 180 mg de furfural, 1100 mg de 2-butanol, o 1520 mg de 2-hexanol o 1930 mg de 2-octanol, y 100 mg de una mezcla física 50:50 de los materiales de los Ejemplos 1 y 2 ("CAT B"). La segunda boca del reactor se cierra mediante un sistema con septum que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. Seguidamente, la temperatura de reacción se lleva hasta los 100 ºC, sumergiendo el reactor en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del compuesto furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Catalizador: Mezcla física 50:50 de Sn-Beta (50 mg, Ej. 1) y Zr-Beta (50 mg, Ej. 2)

Disolvente	**Temperatura (ºC)**	**Conversión (% Mol.)**	**Selectividad (% Mol.)**	
			Furfuril Éter[a]	**Furfuril Alcohol[b]**
2-butanol	100	41,0	85,5	12,3
2-hexanol	120	44,8	17,1	81,3
	130	41,8	11,0	84,8
2-octanol	120	57,1	84,9	0
	130	80,7	89,7	0

a- Furfuril Éter = 2-alquil-furfuril éter.- b- Furfuril Alcohol = 2-hidroximetilfurano.- c- Otros = Acetal + Dímero.-

Ejemplo 14: Este ejemplo ilustra el uso de la mezcla física 50:50 de los materiales preparados en los Ejemplos 1 y 2 como catalizador ("CAT B") en la eterificación directa de furfural con 2-butanol en un reactor de lecho fijo y con alimentación continua.

En un reactor de tubular de acero inoxidable de 20 cm colocado en posición vertical, equipado en la parte superior con una entrada para la alimentación de líquidos y/o gas de forma continuada, y en la parte inferior con una salida adaptada para la recolección de líquidos con una trampa refrigerante (a baja temperatura), se introducen 500 mg de una mezcla física 50:50 de los materiales de los Ejemplos 1 y 2 ("CAT B") previamente pastillados y tamizados (0,4-0,6 mesh). El catalizador se dispone en un lecho combinado con 500 mg de carburo de Si puro (0,2-0,4 mesh). El reactor se cierra herméticamente, y seguidamente se calienta a 80 ºC. La mezcla líquida de reacción (360 mg de furfural y 4400 mg de 2-butanol) se añade controladamente mediante una bomba perfusora de jeringas con velocidades de adición o flujos comprendidos entre 0,5 y 2,0 ml/h. Opcionalmente, se adiciona un gas carrier (N_2) a un flujo de 3-4 ml/min mediante un controlador másico. Se recolectan muestras líquidas a distintos intervalos de tiempo hasta las 7-8 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del compuesto furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Catalizador: Mezcla física 50:50 de Sn-Beta (250 mg, Ej. 1) y Zr-Beta (250 mg, Ej. 2)

Flujo (ml/h)	**W/F (g cat/mol Alimentación/h)**	**Gas Carrier (ml/min)**	**Conversión (%Mol.)**		**Selectividad al Fufuril Éter[a] (% Mol.)**	
			(0,66 hs)	**(5 hs)**	**(0,66 hs)**	**(5 hs)**
0,5	34,2	---	99	86	83	62
0,5	34,2	N_2	---	100	---	84
1,0	16,9	---	100	80	83	38
1,0	16,9	N_2	100	100	90	39
2,0	8,5	---	79	62	53	18

a- Furfuril Éter = 2-butil-furfuril éter.-

Ejemplo 15: Este ejemplo ilustra el uso de la mezcla física 50:50 de los materiales preparados en los Ejemplos 1 y 2 como catalizador ("CAT B") en la eterificación directa de furfural con 2-butanol a distintas temperaturas en un reactor de lecho fijo y con alimentación continua.

En un reactor de tubular de acero inoxidable de 20 cm colocado en posición vertical, equipado en la parte superior con una entrada para la alimentación de líquidos y/o gas de forma continuada, y en la parte inferior con una salida adaptada para la recolección de líquidos con una trampa refrigerante (a baja temperatura), se introducen 500 mg de una mezcla física 50:50 de los materiales de los Ejemplos 1 y 2 ("CAT B") previamente pastillados y tamizados (0,4-0,6 mesh). El catalizador se dispone en un lecho combinado con 500 mg de carburo de Si puro (0,2-0,4 mesh). El reactor se cierra herméticamente, y seguidamente se calienta hasta la temperatura de reacción (60-80 ºC). La mezcla líquida de reacción (360 mg de furfural y 4400 mg de 2-butanol) se añade controladamente mediante una bomba perfusora de jeringas a una velocidad de adición o flujo de 0,5 ml/h. Se recolectan muestras líquidas a distintos intervalos de tiempo hasta las 7-8 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del compuesto furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Catalizador: Mezcla física 50:50 de Sn-Beta (250 mg, Ej. 1) y Zr-Beta (250 mg, Ej. 2)

Temperatura (ºC)	Conversión (%Mol.)		Selectividad al Fufuril Éter[a] (% Mol.)	
	(0,66 hs)	(5 hs)	(0,66 hs)	(5 hs)
80	99	86	83	62
70	100	97	71	47
60	100	97	31	29

a- Furfuril Éter = 2-butil-furfuril éter.-

Ejemplo 16: Este ejemplo ilustra el uso de la mezcla física 50:50 de los materiales preparados en los Ejemplos 1 y 2 como catalizador ("CAT B") en la eterificación directa de furfural con 2-butanol, o 2-hexanol o 2-octanol en un reactor de lecho fijo y con alimentación continua.

En un reactor de tubular de acero inoxidable de 20 cm colocado en posición vertical, equipado en la parte superior con una entrada para la alimentación de líquidos y/o gas de forma continuada, y en la parte inferior con una salida adaptada para la recolección de líquidos con una trampa refrigerante (a baja temperatura), se introducen 500 mg de una mezcla física 50:50 de los materiales de los Ejemplos 1 y 2 ("CAT B") previamente pastillados y tamizados (0,4-0,6 mesh). El catalizador se dispone en un lecho combinado con 500 mg de carburo de Si puro (0,2-0,4 mesh). El reactor se cierra herméticamente, y seguidamente se calienta a 80 ºC. La mezcla líquida de reacción (360 mg de furfural y 4400 mg de 2-butanol, o 6000 mg de 2-hexanol, o 7700 mg de 2-octanol) se añade controladamente mediante una bomba perfusora de jeringas a una velocidad de adición o flujo de 0,5 ml/h. Se recolectan muestras líquidas a distintos intervalos de tiempo hasta las 7-8 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del compuesto furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Catalizador: Mezcla física 50:50 de Sn-Beta (250 mg, Ej. 1) y Zr-Beta (250 mg, Ej. 2)

Alcohol Utilizado	Conversión (%Mol.)		Selectividad al Furfuril Éter[a] (% Mol.)	
	(0,66 hs)	(5 hs)	(0,66 hs)	(5 hs)
2-Butanol	99	86	83	62
2-Hexanol	86	65	92	84
2-Octanol	100	100	92	91

a- Furfuril Éter = 2-alquil-furfuril éter.-

Ejemplo 17: Este ejemplo ilustra el uso de la mezcla física 50:50 de los materiales preparados en los Ejemplos 1 y 2 como catalizador ("CAT B") en la eterificación directa de furfural con 2-octanol en un reactor de lecho fijo y con alimentación continua durante 200 horas.

En un reactor de tubular de acero inoxidable de 20 cm colocado en posición vertical, equipado en la parte superior con una entrada para la alimentación de líquidos y/o gas de forma continuada, y en la parte inferior con una salida adaptada para la recolección de líquidos con una trampa refrigerante (a baja temperatura), se introducen 500 mg de una mezcla física 50:50 de los materiales de los Ejemplos 1 y 2 ("CAT B") previamente pastillados y tamizados (0,4-0,6 mesh). El catalizador se dispone en un lecho combinado con 500 mg de carburo de Si puro (0,2-0,4 mesh). El reactor se cierra herméticamente, y seguidamente se calienta a 80 ºC. La mezcla líquida de reacción (3900 mg de furfural y 79500 mg de 2-octanol) se añade controladamente mediante una

bomba perfusora de jeringas a una velocidad de adición o flujo de 0,5 ml/h. Se recolectan muestras líquidas a distintos intervalos de tiempo hasta las 200 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del compuesto furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Catalizador: Mezcla física 50:50 de Sn-Beta (250 mg, Ej. 1) y Zr-Beta (250 mg, Ej. 2)

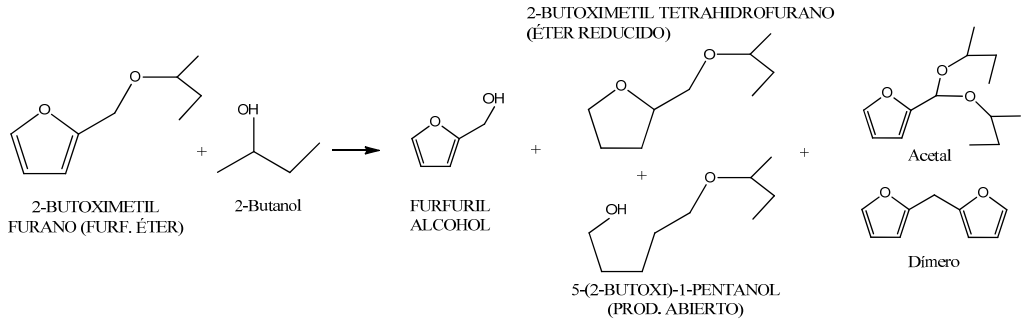
Tiempo (hs.)	Conversión (% Mol.)	Selectividad a Furf. Éter[a] (%Mol.)	Tiempo (hs.)	Conversión (% Mol.)	Selectividad a Furf. Éter[a](%Mol.)
1	100	91	72	100	84
2	100	92	96	100	83
4	100	89	120	100	79
7	100	88	144	98	75
24	100	87	168	97	76
48	100	88	200	96	74

a- Furfuril Éter = 2-octil-furfuril éter.-

Ejemplo 18: Este ejemplo ilustra el uso del material 5%Ru/C, comparado con otros catalizadores de metales nobles soportados, como catalizador ("CAT A") en la reducción de 2-butil-furfuril éter con 2-butanol en presencia de H_2 y en un reactor batch o discontinuo.

En un reactor de vidrio de 3 ml que contiene un agitador magnético, se introducen 1500 mg de una mezcla que contiene un 3.7% en peso de 2-butil-furfuril éter en 2-butanol, y 50 mg de catalizador metálico ("CAT A"). El reactor se cierra herméticamente conteniendo el sistema una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente gaseosa de hidrógeno y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 5-15 bares con hidrógeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 130 ºC, sumergiendo el reactor en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del éter furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Esquema reactivo:



Alcohol: 2-butanol

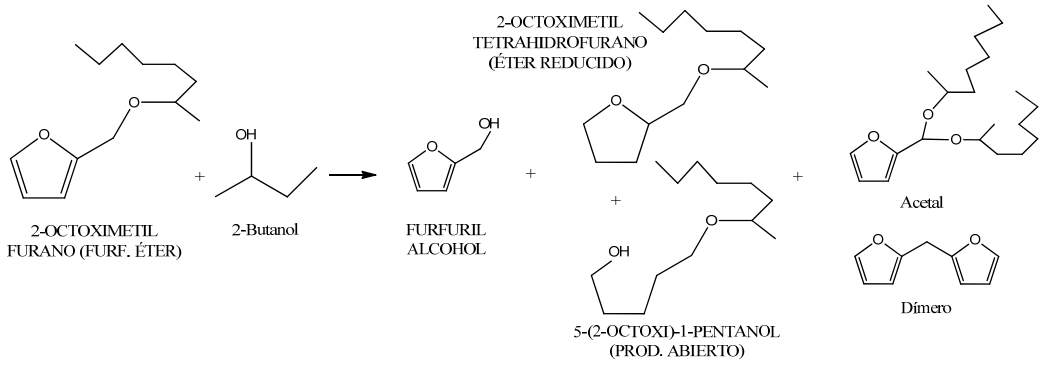
Catalizador	Presión de H_2 (bares)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)			
			Furfuril Alcohol[a]	Éter Reducido[b]	Prod. Abierto[c]	Otros[d]
5%Ru/C	5	**82,9**	6,2	**71,4**	4,9	17,5
	15	**100,0**	0	**83,5**	5,0	11,5
5%Pt/C	5	36,4	50,5	31,0	4,7	13,8
5%Pt/Al_2O_3	5	46,6	46,7	27,7	3,3	22,3
2%Rh/Al_2O_3	15	9,6	57,6	19,3	9,5	13,6

a- Furfuril Alcohol = 2-hidroximetilfurano.- b- Éter Reducido = 2-(2-butoxi)-metil-tetrahidrofurano.- c- Producto Abierto = 5-(2-butoxi)-1-pentanol.- d- Otros = Acetal + Dímero.-

Ejemplo 19: Este ejemplo ilustra el uso del material 5%Ru/C, comparado con otros catalizadores de metales nobles soportados, como catalizador ("CAT A") en la reducción de 2-octil-furfuril éter con 2-octanol en presencia de H_2 y en un reactor batch o discontinuo.

En un reactor de vidrio de 3 ml que contiene un agitador magnético, se introducen 1500 mg de una mezcla que contiene un 3.7% en peso de 2-octil-furfuril éter en 2-octanol, y 50 mg de catalizador metálico ("CAT A"). El reactor se cierra herméticamente conteniendo el sistema una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente gaseosa de hidrógeno y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 5-15 bares con hidrógeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 130 ºC, sumergiendo el reactor en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del éter furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Esquema reactivo:



Alcohol: 2-octanol

Catalizador	Presión de H_2 (bares)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)			
			Furfuril Alcohol[a]	Éter Reducido[b]	Prod. Abierto[c]	Otros[d]
5%Ru/C	5	**100,0**	0	**89,3**	7,0	3,7
	15	**100,0**	0	**88,4**	10,4	1,2
5%Pt/C	5	56,4	41,5	40,0	7,8	10,7

a- Furfuril Alcohol = 2-hidroximetilfurano.- b- Éter Reducido = 2-(2-octoxi)-metil-tetrahidrofurano.- c- Producto Abierto = 5-(2-octoxi)-1-pentanol.- d- Otros = Acetal + Dímero.-

Ejemplo 20: Este ejemplo ilustra el uso del material preparado en el Ejemplo 7 como catalizador ("CAT C") en la reducción de-butil-furfuril éter con 2-butanol en presencia de H_2 y en un reactor batch o discontinuo.

En un reactor de vidrio de 3 ml que contiene un agitador magnético, se introducen 1500 mg de una mezcla que contiene un 3.7% en peso de 2-butil-furfuril éter en 2-butanol, y 50 mg del material preparado en el Ejemplo 7 ("CAT C"). El reactor se cierra herméticamente conteniendo el sistema una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente gaseosa de hidrógeno y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 5 bares con hidrógeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 130 ºC, sumergiendo el reactor en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del éter furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Alcohol: 2-butanol

Catalizador	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)			
		Furfuril Alcohol[a]	Éter Reducido[b]	Prod. Abierto[c]	Otros[d]
1,4%Pt/Sn-Beta	26,3	20,9	46,6	5,5	27,0

a- Furfuril Alcohol = 2-hidroximetilfurano.- b- Éter Reducido = 2-(2-butoxi)-metil-tetrahidrofurano.- c- Producto Abierto = 5-(2-butoxi)-1-pentanol.- d- Otros = Acetal + Dímero.-

Ejemplo 21: Este ejemplo ilustra el uso del material 5%Ru/C (CAT A) y la mezcla física 50:50 de los materiales preparados en los Ejemplos 1 y 2 (CAT B) como catalizador ("CAT A" + "CAT B") en la eterificación / reducción en cascada de furfural con 2-butanol en presencia de H_2 y en un reactor batch o discontinuo.

En un reactor de vidrio de 3 ml que contiene un agitador magnético, se introducen 100 mg de furfural, 1100 mg de 2-butanol, 50 mg de una mezcla física 50:50 de los materiales de los Ejemplos 1 y 2 ("CAT B"), y 25 mg de un catalizador como el descrito en el Ejemplo 7 ("CAT C"), o bien 25 mg de un catalizador del tipo 5%Ru/C ("CAT A"). El reactor se cierra herméticamente conteniendo el sistema una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente gaseosa de hidrógeno y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se calienta hasta 100 ºC sumergiendo el mismo en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción. Después de 24 horas, el reactor se presuriza a 5-15 bares con hidrógeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 100-140 ºC. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo durante 24 horas más de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del compuesto furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Alcohol: 2-butanol

Catalizador		Presión de H_2 (bares)	Temp. (ºC)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)			
"CAT B"	"CAT A" o "CAT C"				Furfuril Alcohol[a]	Furfuril Éter[b]	Éter Reducido[c]	Otros[d]
---	5%Ru/C	15	130	32,4	65,7	14,9	0,4	19,0
Sn-Beta + Zr-Beta	5%Ru/C	15	140	**100,0**	0	0	**68,4**	31,6
Sn-Beta + Zr-Beta	5%Ru/C	15	100	97,8	58,2	31,0	5,8	5,0
Sn-Beta + Zr-Beta	1,4%Pt/Sn -Beta	5	140	100,0	69,6	24,4	2,8	3,2
Sn-Beta + Zr-Beta	1,4%Pt/Sn -Beta	5	100	26,8	77,0	11,5	5,5	7,0
Sn-Beta + Zr-Beta	5%Pt/C	5	140	100,0	61,5	20,0	13,7	4,7
Sn-Beta + Zr-Beta	5%Pt/Al_2O_3	5	140	100,0	46,7	27,7	20,0	5,6

a- Furfuril Alcohol = 2-hidroximetilfurano.- b- Furfuril Éter = 2-butil-furfuril éter.- c- Éter Reducido = 2-(2-butoxi)-metil-tetrahidrofurano.- d- Otros = Producto abierto [5-(2-butoxi)-1-pentanol] + Acetal + Dímero.-

Ejemplo 22: Este ejemplo ilustra el uso de la mezcla 50:50 de los materiales preparados en los Ejemplos 1 y 2 (CAT B) y del material 5%Ru/C (CAT A) como catalizadores en las reacciones consecutivas de eterificación (Reacción 1, reactor batch o discontinuo) y posterior reducción (Reacción 2, reactor batch o discontinuo) de furfural con 2-butanol y 2-octanol

En un reactor de autoclave de acero inoxidable de 15 ml, con interior cubierto de Teflón y con agitador magnético, se introducen 460 mg de furfural, 5500 mg de 2-butanol o 9650 mg de 2-octanol, y 250 mg de una mezcla física 50:50 de los materiales de los Ejemplos 1 y 2 ("CAT B"). El reactor se cierra herméticamente conteniendo el sistema una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de gases y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se calienta hasta 100 ºC sumergiendo el mismo en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción (Reacción 1). Después de 24 horas, el reactor se abre, la mezcla de reacción se filtra y se vuelve a colocar en el reactor, y se añaden 125 mg de un catalizador del tipo 5%Ru/C ("CAT A"). El reactor se cierra herméticamente y se presuriza a 5 bares con hidrógeno y la temperatura de reacción se lleva hasta los 130 ºC. La mezcla de reacción se agita y

se toman muestras a distintos intervalos de tiempo durante 24 horas más de reacción (Reacción 2). Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del compuesto furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Alcohol	Reacción 1 (Eterificación) – ("CAT B")				Reacción 2 (Reducción) – ("CAT A")			
	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)			Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)		
		Furf. Alcohol[a]	Furf. Éter[b]	Otros[c]		Éter Reducido[d]	Prod. Abierto[e]	Otros[f]
2-butanol	49,2	12,3	78,1	9,6	100,0	83,1	5,7	11,2
Rendimiento Global al Éter Reducido (Reacción 1 + Reacción 2):						**31,9%**		
2-octanol	100,0	0	87,9	12,1	100,0	89,6	10,0	0,4
Rendimiento Global al Éter Reducido (Reacción 1 + Reacción 2):						**78,8%**		

a- Furfuril Alcohol = 2-hidroximetilfurano.- b- Furfuril Éter = 2-alquil-furfuril éter.- c- Otros = Acetal + Dímero.- d- Éter Reducido = 2-(2-alcoxi)-metil-tetrahidrofurano.- e- Producto abierto = 5-(2-alcoxi)-1-pentanol.- f- Otros = Acetal + Dímero.-

Ejemplo 23: Este ejemplo ilustra el uso de la mezcla 50:50 de los materiales preparados en los Ejemplos 1 y 2 (CAT B) y del material 5%Ru/C (CAT A) como catalizadores en las reacciones consecutivas de eterificación (Reacción 1, reactor de lecho-fijo y con alimentación continua) y posterior reducción (Reacción 2, reactor batch o discontinuo) de furfural con 2-butanol

En un reactor de tubular de acero inoxidable de 20 cm colocado en posición vertical, equipado en la parte superior con una entrada para la alimentación de líquidos y/o gas de forma continuada, y en la parte inferior con una salida adaptada para la recolección de líquidos con una trampa refrigerante (a baja temperatura), se introducen 750 mg de una mezcla física 50:50 de los materiales de los Ejemplos 1 y 2 ("CAT B") previamente pastillados y tamizados (0,4-0,6 mesh). El catalizador se dispone en un lecho combinado con 750 mg de carburo de Si puro (0,2-0,4 mesh). El reactor se cierra herméticamente, y seguidamente se calienta a 80 ºC. La mezcla líquida de reacción (3900 mg de furfural y 79500 mg de 2-octanol) se añade controladamente mediante una bomba perfusora de jeringas a una velocidad de adición o flujo de 0,62 ml/h. Se recolectan muestras líquidas a distintos intervalos de tiempo hasta las 200 horas de reacción, hasta un total de 82200 mg, que se dividen en 3 partes de 27400 mg (Reacción 1). Cada una de estas alícuotas se introduce en un reactor de vidrio reforzado de 100 ml, que contiene un agitador magnético, junto con 500 mg de de un catalizador del tipo 5%Ru/C ("CAT A"). El reactor se cierra herméticamente conteniendo la tapa una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de la fuente de hidrógeno y una tercera salida que permite tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presuriza a 5 bares con hidrógeno y se calienta hasta los 130 ºC sumergiendo el mismo en un baño de silicona con control de temperatura. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a distintos intervalos de tiempo hasta las 24 horas de reacción (Reacción 2). Las muestras son analizadas mediante GC con detector FID, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del compuesto furánico (moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo / moles iniciales de reactivo * 100), y las selectividades a los productos obtenidos (moles de producto i / moles de productos totales * 100) en cada caso. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Alcohol	Reacción 1 (Eterificación) – ("CAT B")				Reacción 2 (Reducción) – ("CAT A")			
	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)			Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)		
		Furf. Alcohol[a]	Furf. Éter[b]	Otros[c]		Éter Reducido[d]	Prod. Abierto[e]	Otros[f]
2-octanol	100,0	0	89,5	10,5	100,0	89,6	10,0	0,4
					100,0	88,5	10,0	1,5
					100,0	85,5	11,5	3,0
Rendimiento Global al Éter Reducido (Reacción 1 + Reacción 2):						**78,6%**		

a- Furfuril Alcohol = 2-hidroximetilfurano.- b- Furfuril Éter = 2-octil-furfuril éter.- c- Otros = Acetal + Dímero.- d- Éter Reducido = 2-(2-octoxi)-metil-tetrahidrofurano.- e- Producto abierto = 5-(2-octoxi)-1-pentanol.- f- Otros = Acetal + Dímero.-

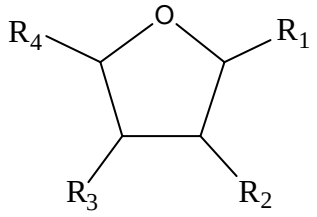
REIVINDICACIONES

1- Procedimiento para la obtención de tetrahidro-frufuril éteres, caracterizado porque comprende realizar reacciones consecutivas en cascada de eterificación / reducción de al menos un compuesto que contenga uno o más anillos furánicos, en ausencia de disolvente y en presencia de, al menos:

- uno o más alcoholes,
- uno o más catalizadores,

donde la reacción de eterificación se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno y la reacción de reducción se lleva a cabo en presencia de hidrógeno.

2- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se obtiene un compuesto del tipo tetrahidro-furfuril éter, que contiene al menos un anillo tetrahidro-furano, y que responde a la fórmula general:



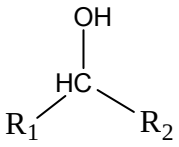
en la que R_1 es un grupo (-H_2C-OR, siendo R un sustituyente alquilo de 1 a 24 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no-sustituido; alquilo cíclico con 4 a 24 átomos de C, sustituido o no-sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no-sustituido); y R_2, R_3 y R_4 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: hidrógeno, alcohol (H_2C-OH), alcóxido (H_2C-OR, siendo R un grupo alquilo o arilo), carboxilo (-COOH), carboxilato (-COOR, siendo R un grupo alquilo o arilo), heterociclo oxigenado alifático o aromático con 4 a 12 átomos de C, sustituido o no sustituido, alquilo con 1 a 24 átomos de C, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; alquilo cíclico con 4 a 24 átomos de C, sustituido o no sustituido; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

3- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se obtiene un compuesto del tipo tetrahidro-furfuril éter que posee entre 6 y 24 átomos de carbono.

4- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto furánico contiene un anillo furánico (mono-furánico).

5- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto mono-furánico está seleccionado entre furfural, 5-hidroximetilfurfural, 5-metoximetil furfural, 5-etoximetil furfural, y combinaciones de los mismos.

6- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol utilizado responde a la fórmula:



en la que R_1 y R_2 son sustituyentes iguales o distintos entre sí, y están seleccionados indistintamente entre: hidrógeno, alquilo con 1 a 24 átomos de C, lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos; alquilo cíclico con 4 a 24 átomos de C, sustituidos o no sustituidos; o arilo con 6 a 18 átomos de C, sustituido o no sustituido.

7- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el alcohol está seleccionado entre: un alcohol primario alifático con 2 a 12 átomos de C, un alcohol secundario alifático con 2 a 12 átomos de C, y combinaciones de los mismos.

8- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrógeno procede de una fuente seleccionada entre hidrógeno molecular, una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno, y combinaciones de los mismos.

9- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está seleccionado entre:

a) un catalizador metálico “CAT A” que comprende uno o más metales nobles, o uno o más metales de transición, o uno o más de sus sales, o complejos, y combinaciones de los anteriores, estando dicho

"CAT A" soportado, o incluido, en un sólido de tipo carbonoso o en la estructura de una matriz inorgánica;

b) un catalizador metálico "CAT B" que comprende uno o más metales de transición, sus sales o complejos, incluidos o soportados en la estructura de una matriz inorgánica;

c) un catalizador metálico "CAT C" que comprende al menos un metal noble, y uno o más metales de transición, o uno o más de sus sales, o complejos, y combinaciones de los anteriores, estando dicho "CAT C" soportado, o incluido, en la estructura de una matriz inorgánica;

d) combinaciones de los mismos.

10- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el metal noble en el catalizador "CAT A" está seleccionado entre Au, Pd, Ag, Pt, Ru, Re, Rh, o combinaciones de los mismos.

11- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho metal es Ru, o Ru combinado con otro metal.

12- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el metal de transición en el catalizador "CAT A" está seleccionado entre Ti, Zr, Zn, Cu, Co, Mn, Mo, V, Ni, Fe, Al, y combinaciones de los mismos.

13- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el metal de transición en el catalizador "CAT B" y el catalizador "CAT C" está seleccionado entre Si y Sn, Zr, Ti, Ga, Ta, Al, o combinaciones de los mismos.

14- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el metal noble en el catalizador "CAT C" está seleccionado entre Au, Pd, Ag, Pt, Ru, Re, Rh, o combinaciones de los mismos.

15- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el metal noble es Pt, o Pd combinado con un segundo metal.

16- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho sólido carbonoso posee un área superficial entre 50 y 1200 m^2/g y es un material seleccionado entre: carbones, carbones activos, nanotubos de carbono, grafenos, nitruros de carbón, y combinaciones de los mismos.

17- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicha matriz inorgánica es un material amorfo seleccionado entre uno o más óxidos de metales, uno o más óxidos mixtos de metales, y combinaciones de los mismos.

18- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque dicha matriz inorgánica está seleccionada entre: sílice, alúmina, ceria, ytria, titania, Fe_2O_3, sílice-alúmina, sílice-ceria, uno o más óxidos mixtos de metales alcalino-térreos, uno o más óxidos de metales de transición.

19- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque dicha matriz inorgánica es un material silíceo amorfo que comprende Si y un elemento seleccionado Sn, Zr, Ti, Ga, Ta, Al, o combinaciones de los mismos.

20- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicha matriz inorgánica es uno o más tamices moleculares microporosos.

21- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el tamiz molecular microporoso responde, en su estado calcinado y anhidro, a la siguiente composición química:

$$y(A_{1/n}{}^{n+}\ XO_2) : t\ TO_2 : SiO_2 : x\ SnO_2$$

en la que,

- X representa al menos un elemento trivalente, preferentemente seleccionado entre Al, o Ga, o Ta, o combinaciones de los mismos,
- y es un número comprendido entre 0 y 0,2,
- A representa un catión mono-, di-, o tri-valente, o combinaciones de los mismos,
- n = 1, 2 o 3,
- T representa al menos un elemento tetravalente distinto de Si y Sn, preferentemente seleccionado entre Zr o Ti, o combinaciones de los mismos,
- t es un número comprendido entre 0 y 0,2,
- x es un número comprendido entre 0 y 0,2, y preferentemente entre 0,001 y 0,1.

22- Procedimiento según las reivindicaciones 20 y 21, caracterizado porque dicho tamiz molecular microporoso posee una estructura correspondiente a una zeolita seleccionada entre Beta, Mordenita e ITQ-16.

23- Procedimiento según una de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado porque en dicha zeolita Beta los átomos de Si son parcialmente substituidos por Sn, o Zr, Ti, Ga, o Ta, o Al, o combinaciones de los mismos.

24- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicha matriz inorgánica es uno o más tamices moleculares mesoporosos.

25- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque dicho tamiz molecular mesoporoso está seleccionado entre silicato, metalo-silicato y un material mesoporoso procedente de la deslaminación de un precursor laminar.

26- Procedimiento según una de las reivindicaciones 24 y 25, caracterizado porque el tamiz molecular mesoporoso responde, en su estado calcinado y anhidro, a la siguiente composición química:

$$y(A^{n+}_{1/n}\,XO_2) : t\,TO_2 : (1\text{-}m)S,O_2 : x\,SnO_2 : m\,R_{(4\text{-}p)}\,SiO_{P/2} : s\,S$$

en la que

- A representa uno o más cationes de compensación mono-, di- o tri-valentes, o combinaciones de los mismos,
- X representa al menos un elemento trivalente, preferentemente seleccionado entre Al, Ga, o Ta, o combinaciones de los mismos
- y es un número comprendido entre 0 y 0,2,
- n = 1, 2 o 3,
- T representa al menos un elemento tetravalente distinto de Si y Sn, preferentemente seleccionado entre Zr o Ti, o combinaciones de los mismos,
- t es un número comprendido entre 0 y 1, y preferentemente entre 0 y 0,2,
- x está comprendido entre 0 y 0,2,
- S representa un compuesto orgánico,
- s es un número que puede variar entre 0 y 0,5.
- m es un número comprendido entre 10-6 y 0,66,
- p es un número comprendido entre 3 y 1,
- y donde R es un grupo alquilo, aromático o una combinación de ambos que proviene del agente sililante que contiene los enlaces Si-C.

27- Procedimiento según una de las reivindicaciones 24 a 26, caracterizado porque dicho tamiz molecular mesoporoso está seleccionado entre materiales del tipo MCM-41, MCM-48, SBA-15, HMS y mezclas de ellos.

28- Procedimiento según una de las reivindicaciones 24 a 27, caracterizado porque en dicho tamiz molecular mesoporoso los átomos de Si son parcialmente substituidos por Sn, o Zr, Ti, Ga, o Ta, o Al, o combinaciones de los mismos.

29- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las reacciones de eterificación / reducción de compuestos furánicos se llevan a cabo de manera consecutiva en cascada (“one-pot”) en un reactor seleccionado entre un reactor discontinuo, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), un reactor continuo de lecho-fijo, un reactor de lecho fluidizado y un reactor de lecho ebullente.

30- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las reacciones de eterificación / reducción consecutivas de compuestos furánicos se llevan a cabo con una relación en peso del compuesto furánico al catalizador comprendida entre 1 y 200.

31- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las reacciones de eterificación / reducción consecutivas de compuestos furánicos se llevan a cabo con una relación en peso del alcohol al compuesto furánico comprendida entre 2 y 200.

32- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las reacciones de eterificación / reducción consecutivas de compuestos furánicos se llevan a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 250 ºC.

33- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las reacciones de eterificación / reducción consecutivas de compuestos furánicos se llevan a cabo en un tiempo de reacción comprendido entre 2 minutos y 200 horas.

34- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las reacciones de eterificación / reducción consecutivas de compuestos furánicos se llevan a cabo a una presión total en el sistema comprendida entre presión atmosférica y 50 bares.

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201231645

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 25.10.2012

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
A	M. BALAKRISHNAN et al., "Etherification and reductive etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural: 5-(Alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates", Green Chemistry, Junio 2012, vol. 14, nº 6, páginas 1547-1806, ver página 1628, Esquemas 1,2,5, Tabla 4.	1-34
A	P. LANZAFAME et al., "Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) with ethanol to biodiesel components using mesoporous solid acidic catalysts", Catalysis Today, 2011, vol. 175, páginas 435-441, ver página 437 y Tabla 4	1-34
A	WO 2009141166 A1 (FURANIX TECHN.) 26.11.2009, páginas 7-11.	1-34
A	WO 2009030509 A2 (FURANIX TECHN.) 12.03.2009, páginas 3-7.	1-34
A	L. BING et al., "Efficient one-pot synthesis of 5-(ethoxymethyl)furfural from fructose catalyzed by a novel solid catalyst", Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, vol. 51, páginas 15331-15336, ver página 15333.	1-34

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	**Examinador**	**Página**
16.01.2014	E. Dávila Muro	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D307/10 (2006.01)
C07D307/12 (2006.01)
C10L1/02 (2006.01)
C10L1/18 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D, C10L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 16.01.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-34	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-34	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	M. BALAKRISHNAN et al., Green Chemistry, 2012, vol. 14, nº 6, pgs. 1547-1806.	
D02	P. LANZAFAME et al., Catalysis Today, 2011,vol. 175, pgs. 435-441.	
D03	WO 2009141166 A1	26.11.2009
D04	WO 2009030509 A2	12.03.2009

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos tetrahidro-furfuril éteres que comprende realizar reacciones consecutivas de eterificación y reducción a partir de un compuesto que contenga uno o más anillos furánicos, en ausencia de disolvente y en presencia de uno o varios alcoholes y uno o varios catalizadores, y llevando a cabo la etapa de eterificación en ausencia de hidrógeno y la etapa de reducción en presencia de hidrógeno.

El documento D01 se considera el estado de la técnica más próximo a la invención y divulga un proceso de reacciones consecutivas de eterificación reductiva e hidrogenación para obtener derivados 5-alcoximetil-furfural y 2,5-bisalcoximetil-furano a partir de 5-hidroximetil-2-furfural (HMF). Los productos obtenidos tienen aplicación como componentes y aditivos para combustibles biodiesel. La reacción de eterificación del HMF se lleva a cabo en presencia de un alcohol primario (etanol, n-butanol) y un catalizador sólido ácido, Amberlist-15 y Dowex DR2030 (ver página 1627 y Esquema 1). La hidrogenación de HMF se realiza en etanol con una corriente de hidrógeno y un catalizador de Pt soportado sobre carbón o alúmina (ver página 1629 y Tabla 2). La reacción de eterificación reductiva de HMF se lleva a cabo en cascada en el mismo reactor en presencia de etanol e hidrógeno, un catalizador de Pt/Al_2O_3 y un catalizador ácido, Amberlist-15 (ver páginas 1628-1629 y Tablas 2 y 4). La diferencia entre el objeto de la invención y lo divulgado en el documento D01 es que, en este caso, la reacción de eterificación se hace en presencia de hidrógeno.

El documento D02 divulga un proceso de eterificación de 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) con etanol y un catalizador sólido mesoporoso ácido, Al-MCM-41 con distintas proporciones Si/Al o un catalizador de Zr o Zr sulfatado soportado sobre SBA-15. Se obtienen los productos 5-etoximetil-furan-2-carbaldehído (EMF), 1,1-dietoxietano (DE) y etil-4-oxopentanoato (EOP), en distintas proporciones según la acidez del catalizador utilizado; éstos pueden ser posteriormente hidrogenados de manera selectiva para obtener derivados éster del ácido valérico resultantes de la hidrogenación y apertura del anillo furánico (ver página 441, esquema 1). En este caso, la eterificación se hace en ausencia de hidrógeno pero no hay una reducción consecutiva que de lugar a derivados terahidro-furfuril éteres.

El documento D03 divulga una composición combustible que comprende alcoximetil-tetrahidro-furan éteres de fórmula R''-TF-CH_2-O-R (TF=tetrahidrofurano) y su preparación a partir de mezclas de diferentes 5-alcoximetil-furfural y/o 2,5-bisalcoximetil-furanos con hidrógeno en presencia de un alcohol y un catalizador homogéneo o heterogéneo de hidrogenación (Ni, Pd o Rh soportado sobre carbón o sílice). Se consigue la hidrogenación del grupo aldehído y/o del anillo según las condiciones de reacción (ver páginas 9-10).

El documento D04 divulga un proceso de reacciones consecutivas de hidrogenación de derivados furfuril aldehído a derivados tetrahidro-furfuril alcohol y posterior eterificación en presencia de alcoholes primarios y catalizadores heterogéneos en corriente de hidrógeno para obtener los correspondientes tetrahidro-furfuril éteres. En este caso se utiliza un catalizador de hidrogenación y un catalizador ácido para la eterificación.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que hagan referencia a procedimientos de obtención de compuestos tetrahidro-furfuril éteres de la fórmula general de la invención mediante reacciones consecutivas en cascada de eterificación y reducción en presencia de alcoholes primarios y un sistema catalítico, realizando la eterificación en ausencia de hidrógeno y la reducción en presencia de hidrógeno, y en las condiciones de reacción especificadas en la invención. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la material a utilizar un catalizador o mezclas de catalizadores como los especificados en la invención para obtener los derivados tetrahidro-furfuril éteres de la invención.

En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 1-34 de la invención se considera nueva, que implica actividad inventiva y con aplicación industrial (arts. 6.1 y 8.1 LP/1986).