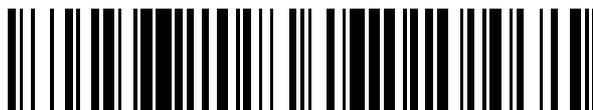


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 649**

51 Int. Cl.:

C07D 307/20 (2006.01)

C07D 307/34 (2006.01)

C07D 307/24 (2006.01)

C07D 307/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2009 E 09829644 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2350035**

54 Título: **Reducción de éteres de HMF con un catalizador metálico**

30 Prioridad:

30.10.2008 US 109634 P

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

14.04.2016

73 Titular/es:

**ARCHER DANIELS MIDLAND COMPANY (100.0%)
4666 Faries Parkway
Decatur, IL 62526, US**

72 Inventor/es:

**BLOOM, PAUL, DAVID y
SANBORN, ALEXANDRA, J.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 566 649 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

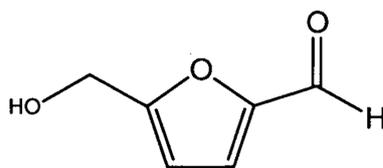
Reducción de éteres de HMF con un catalizador metálico

Campo técnico

5 Esta divulgación se refiere a métodos para reducir derivados de hidroximetilfurfural. Más particularmente, esta divulgación se refiere a métodos para reducir éteres de hidroximetilfurfural y ésteres de hidroximetilfurfural con hidrógeno en presencia de un catalizador metálico para producir derivados de tipo 5-(alcoximetil)tetrahidrofuran-2-metanol o 5-(alcoximetil)furan-2-metanol y la purificación de estos. Además, la divulgación se refiere a compuestos de tipo *n*-alcoxihexanodiol, que son compuestos derivados útiles para reemplazar los compuestos de tipo carbitol
10 derivados del petróleo, que se pueden producir a partir de los éteres de hidroximetilfurfural reducidos producidos de acuerdo con los métodos de la presente divulgación.

Antecedentes

15 El uso de materiales de origen natural como materiales de partida e intermedios con propósitos comerciales constituye una industria creciente. Por ejemplo, se están realizando numerosas investigaciones para convertir productos naturales en combustibles como una alternativa más ecológica a las fuentes de energía derivadas de los combustibles fósiles. Las materias primas agrícolas tales como el almidón, la celulosa, la sacarosa o la inulina son materiales de partida baratos y renovables para la producción de hexosas, tales como glucosa y fructosa. La fructosa, un abundante compuesto derivado de productos naturales tales como el maíz, se puede convertir en otros materiales, tales como hidroximetilfurfural, o HMF, y sus éteres relacionados.



hidroximetilfurfural

20 Un derivado deseable de los éteres de HMF es un producto de la reducción parcial que convierte el resto aldehído del HMF en un alcohol. Aunque no se dispone de un método conocido para la reducción de los éteres de HMF, Eller *et al.* describen un método para reducir aldehídos en alcoholes en la patente de EE. UU. N.º 6 350 923. Este método utiliza un catalizador metálico, tal como níquel, cobalto o cobre, que se hace reaccionar con los aldehídos a temperaturas y presiones elevadas. Sin embargo, el método no menciona la capacidad del catalizador para reducir
25 un enlace C=C.

Los métodos utilizados para sintetizar productos que son similares a los éteres de HMF también son inadecuados en lo que se refiere al rendimiento y utilización de reactivos no deseables. Por ejemplo, Pevzner *et al.* describen un método para sintetizar un equivalente de un derivado de un éter de HMF sin utilizar HMF como material de partida (Zhurnal Organicheskoi Khimii (1987), 23(6), 1292-4). En este método, se hace reaccionar un alquinoximetilfurano con paraformaldehído a 70-80 °C durante 3 horas para obtener 2-hidroximetil-5-alquinoximetilfurano. Sin embargo, el rendimiento fue insatisfactorio, 55%, y además la reacción requiere el uso de paraformaldehído, un conocido irritante del sistema respiratorio y la piel.

35 El documento US2007/0287845 divulga un proceso para la preparación de furanodimetanol o tetrahidrofurandimetanol mediante la reducción de hidroximetilfurfural (HMF) utilizando un catalizador de hidrogenación.

La guía del producto del catalizador G-69B, níquel sobre kieselguhr con zirconio como promotor (Sud Chemie), clasifica el catalizador como útil para la reducción de terpenos, que contienen enlaces C=C. Sin embargo, como es bien sabido en la técnica, el anillo de furano del HMF, que contiene dos enlaces C=C conjugados, es mucho más difícil de reducir que los enlaces C=C no conjugados. Además, la guía no menciona la capacidad del catalizador
40 para reducir aldehídos.

La presente divulgación aborda los problemas en la técnica anterior y proporciona métodos para reducir el aldehído y/o el enlace C=C de los éteres de HMF para obtener, respectivamente, el alcohol y enlace C-C resultantes, con rendimientos elevados.

Compendio de la divulgación

45 La presente divulgación proporciona métodos de acuerdo con la reivindicación 1 para reducir éteres de HMF con

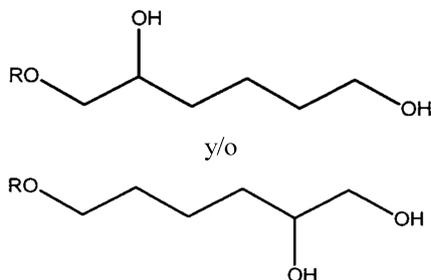
hidrógeno en presencia de un catalizador metálico para producir furanos o tetrahidrofuranos con una sustitución de tipo 5'-alcoxi o, furanos o tetrahidrofuranos con una sustitución de tipo 5'-acilmetilo en el caso de ésteres. También se probaron los derivados de tales compuestos y los usos de tales compuestos. También se proporcionan composiciones de origen biológico que comprenden tales compuestos según se determinan mediante el Método de Ensayo Estándar de Radioisótopos Internacional D 6866 de ASTM.

En otro aspecto, la presente divulgación proporciona composiciones derivadas que se pueden producir a partir de los éteres y ésteres de HMF hidrogenados y métodos para producir estos. En ciertas divulgaciones, las composiciones derivadas, como las composiciones de partida, son útiles como disolventes, reactivos de reticulación y de injerto y la divulgación proporciona maneras de utilizar dichas composiciones como sustitutos renovables de origen biológico para composiciones derivadas del petróleo, y se incluyen en ciertas realizaciones ilustrativas sustitutos para disolventes de tipo carbitol derivados del petróleo.

Los métodos divulgados para producir los compuestos anteriores incluyen poner en contacto un éter o éster 5'R de hidroximetilfurfural, donde R es un grupo alquilo de 1-5 carbonos, con un catalizador metálico capaz de reducir el compuesto de tipo furfural en presencia de hidrógeno. En una divulgación, el catalizador es un catalizador de níquel, tal como níquel Raney. De acuerdo con la invención, el catalizador es un catalizador de níquel con zirconio como promotor ejemplificado por el producto G-69B, que se puede adquirir de Sud-Chemie. En otra divulgación más el catalizador puede ser un catalizador de cromito con bario como promotor, ejemplificado por el producto G-22 que también se puede adquirir de Sud Chemie. En otra divulgación más, el catalizador puede ser un catalizador de paladio, tal como paladio sobre carbono, ejemplificado por el catalizador Pd/C. En otra realización más, el catalizador puede ser un catalizador de rutenio. En las divulgaciones típicas, la hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura, una presión y un tiempo suficientes para convertir al menos un 40% del 5'-alcoxihidroximetilfurfural en las composiciones de (5'-alcoxi)furano o tetrahidrofurano mencionadas anteriormente. Al menos un 80% del 5'-alcoxihidroximetilfurfural se convierte en el 5'-alcoxi furano o tetrahidrofurano.

Otra divulgación consiste en el uso del anterior 5'-alcoxi- o 5'-acilmetilfurano o tetrahidrofurano y/o derivados de estos como sustitutos de origen biológico para los disolventes derivados del petróleo.

Otra divulgación consiste en una nueva clase de *n*-alcoxihexanodiolos de fórmula:



donde R podrá ser un grupo alquilo de 1-24 o, más normalmente, 1-5, carbonos, que se generan al poner en contacto adicionalmente los compuestos anteriores (5-alcoximetil) furan-2-metanol o (5-alcoximetil) tetrahidrofuran-2-metanol con un catalizador de hidrogenación, preferentemente un catalizador de Ni, durante un tiempo suficiente para abrir el anillo del derivado de furano o tetrahidrofurano.

Estos compuestos de tipo alcoxihexanodiol son útiles como disolventes que pueden sustituir a los disolventes de tipo éter glicólico derivados del petróleo.

Descripción detallada de la divulgación

La presente divulgación proporciona métodos para reducir éteres de hidroximetilfurfural (HMF) y proporciona derivados que se pueden generar a partir de estos. También proporciona una clase nueva de tales compuestos definidos al menos en parte porque estos compuestos cumplen los requisitos para los reactivos químicos industriales derivados a partir de fuentes renovables más que a partir de recursos derivados del petróleo. Los compuestos de origen biológico se pueden utilizar como sustitutos de compuestos similares o idénticos derivados de recursos derivados del petróleo.

Existen métodos conocidos para determinar el contenido de origen biológico y, por lo tanto, determinar si las composiciones orgánicas se obtienen a partir de recursos renovables. Estos métodos requieren la medida de variaciones en la abundancia isotópica entre productos de origen biológico y productos derivados del petróleo, por ejemplo, mediante el recuento de centelleo líquido, espectrometría de masas con aceleradores o espectrometría de

masas de la proporción isotópica de precisión elevada. Las proporciones isotópicas de los isótopos del carbono, tal como la proporción isotópica de carbono $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ o la proporción isotópica de carbono $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ se puede determinar utilizando espectrometría de masas de la proporción isotópica con un grado elevado de precisión. Los estudios han mostrado que el fraccionamiento isotópico debido a los procesos fisiológicos tales como, por ejemplo, el transporte de CO_2 en las plantas durante la fotosíntesis, conduce a proporciones isotópicas específicas en los compuestos naturales o de origen biológico. El petróleo y los productos derivados del petróleo tienen una proporción isotópica de carbono $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ diferente debida a diferentes procesos químicos y fraccionamiento isotópico durante la generación del petróleo. Además, la desintegración radiactiva del radioisótopo inestable del carbono ^{14}C conduce a diferentes proporciones isotópicas en los productos de origen biológico en comparación con los productos del petróleo. El contenido de origen biológico de un producto se podrá verificar mediante el Método de Ensayo Estándar de Radioisótopos Internacional D 6866 de ASTM. El Método de Ensayo Estándar de Radioisótopos Internacional D 6866 de ASTM determina el contenido de origen biológico de un material en función de la cantidad de carbono de origen biológico en el material o producto como un porcentaje del peso (masa) del carbono orgánico total en el material o producto. Los productos de origen biológico y derivados de materia biológica tendrán una proporción isotópica de carbono característica de una composición derivada biológicamente.

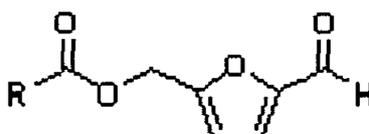
Por lo tanto, la clase de compuestos que se proporcionan en la presente se pueden distinguir de los compuestos derivados del petróleo con una estructura similar o idéntica, en el sentido de que, en todas las realizaciones, los compuestos que se proporcionan en la presente tiene un contenido de origen biológico de al menos un 37.5% cuando se miden de acuerdo con el Método de Ensayo Estándar de Radioisótopos Internacional D 6866 de ASTM. Este contenido de origen biológico mínimo se consigue reconociendo que la totalidad de los 6 carbonos que se originan a partir del núcleo de hidroximetilfurfural de los compuestos se originan a partir de un carbohidrato, normalmente fructosa, que se deriva de las plantas. En algunas realizaciones, el contenido de origen biológico es de un 100% de acuerdo con el estándar de ASTM. Los compuestos que tienen un origen biológico comprendido en cualquier punto entre un 37.5% y un 100% se pueden generar mediante la selección apropiada de otro reactivo de origen biológico para combinarlo con el núcleo de HMF. Por ejemplo, si el compuesto de partida es un éter de tipo alcoxi C_5 de HMF se generó mediante la adición de un alcohol isoamílico obtenido a partir de una fuente de petróleo donde el HMF procede de una fuente biológica, el compuesto resultante de la presente invención tendría un contenido de origen biológico de 6/11 o un 54.5%. Sin embargo, si el residuo isoamílico también se obtuvo a partir de un compuesto de un recurso renovable de origen biológico, tal como el alcohol isoamílico obtenido mediante la destilación de combustibles fósiles realizada durante un proceso de fermentación donde los carbonos se originan a partir del azúcar, entonces los compuestos de la presente invención tendrían un contenido de origen biológico del 100%.

Centrándose ahora en los métodos de producción, generalmente estos métodos incluyen los pasos de combinar un éter de hidroximetilfurfural con un disolvente en un recipiente de reacción, seguido por la adición de un catalizador metálico de acuerdo con la reivindicación 1. A continuación, se introduce hidrógeno gaseoso en el recipiente de reacción. A continuación, se agita la mezcla de reacción a una temperatura y presión elevadas, se enfría y se filtra para eliminar el catalizador. A continuación, se elimina el disolvente para obtener el producto reducido.

Así pues, no existe ambigüedad, las expresiones “éter de hidroximetilfurfural”, “éter de furfural” y “éter de HMF” se utilizan indistintamente en la presente y se refieren a moléculas designadas más técnicamente éteres de tipo R-5'-alcoximetilfurfural que tienen la estructura general:



Las expresiones “éster de HMF”, “éster de furfural” y “éster de hidroximetilfurfural” se utilizan indistintamente en la presente y se refieren a moléculas designadas más técnicamente ésteres de tipo R-5'-acilmetilfurfural que tienen la estructura general:



En cada caso, R es un grupo alquilo que podrá ser de cadena lineal o ramificada, que tiene entre 1 y 5 átomos de carbono y también podrá contener oxígeno, nitrógeno o azufre. Algunos grupos alquilo son los restos alquilo de C_1 a

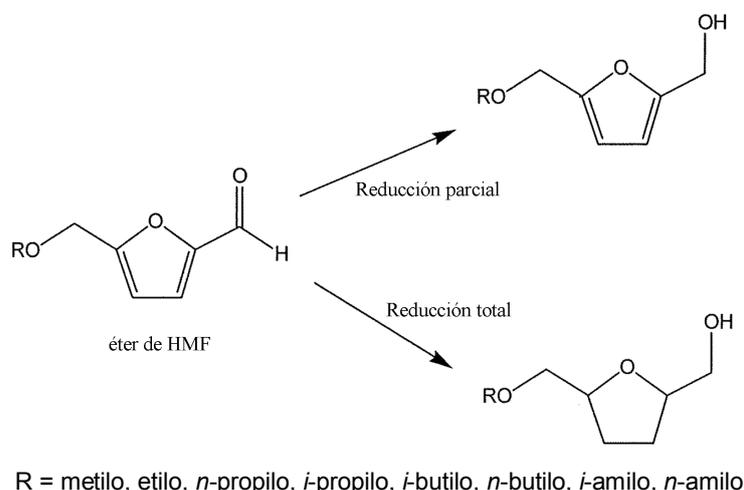
C₅ tales como metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *i*-butilo, *n*-butilo, *i*-amilo y *n*-amilo. Estos compuestos de tipo HMF sustituidos con alquilo se pueden derivar a partir de fuentes naturales de origen biológico. Por ejemplo, los éteres de tipo HMF sustituido con metilo se pueden sintetizar a partir de metanol derivado de la gasificación de la biomasa. Como alternativa, los grupos alquilo C1-C5 se pueden obtener a partir de etanol y alcoholes de aceite de fusel. El aceite de fusel es un producto secundario de las fermentaciones de carbohidratos cuyos principales componentes son el alcohol isopentílico y 2-metil-1-butanol, y en menor grado contiene alcohol isobutílico, alcohol *n*-propílico y pequeñas cantidades de otros alcoholes, ésteres y aldehídos. Además, el *n*-butanol se puede derivar de la fermentación de la acetona/etanol o a partir de la condensación catalítica del etanol.

Estos métodos utilizan un metal como el catalizador para la reacción. Algunos catalizadores metálicos divulgados son el níquel y el cobre. Un catalizador más preferido es G-69B, un catalizador en polvo que contiene un 62% de níquel sobre kieselguhr y que tiene un zirconio como promotor, que se puede adquirir de Sud-chemie Corp. (Louisville, Ky). El tamaño de partícula promedio de G-69B es de 10-14 micras y un 43% de níquel en peso. Otro catalizador divulgado es G22/2 que también se puede adquirir de Sud-chemie Corp. G22/2 es un catalizador de cromito de cobre con bario como promotor, un 39% de Cu y un 24% de Cr. Otro catalizador divulgado es G-96B que también se puede adquirir de Sud-chemie Corp. G-96B es níquel sobre sílice/alúmina, 66% de níquel en peso y un tamaño de partícula de 6-8 micras. Otro catalizador divulgado es G-49B que se puede adquirir de Sud-Chemie Corp. El tamaño de partícula es de 7-11 micras y un 55% de níquel en peso. Otro catalizador divulgado es paladio sobre carbono, ejemplificado por los catalizadores de Pd/C.

La cantidad de catalizador utilizado en la reacción es preferentemente suficiente para permitir la reducción eficaz del material de partida y obtener el producto deseado. Demasiado poco catalizador dará como resultado que la reacción tenga lugar con una velocidad baja y podrá dar como resultado la degradación del material de partida y productos como consecuencia de tiempos de reacción prolongados. El uso de demasiado catalizador podrá dar como resultado un aumento del coste tanto del catalizador como del tratamiento posterior del catalizador. Por lo general, la cantidad preferida de catalizador utilizada en la reacción está entre un 0.5 y un 15% p/p del material de partida, más preferentemente entre aproximadamente un 5 y un 14% p/p del material de partida y de la manera más preferida entre aproximadamente un 8 y un 12% p/p del material de partida. Los métodos pueden utilizar materiales de partida purificados o parcialmente purificados y dar como resultado diferentes productos deseados tal como se describe en la presente con más detalle posteriormente. Por lo tanto, para ser precisos, la referencia a cualquier cantidad o una cantidad relativa al "material de partida" se refiere a la cantidad total de los compuestos de furfural en la mezcla de reacción, incluido el éter de HMF, aun cuando la mezcla de reacción pueda contener otros compuestos que no corresponden a la reacción, de la manera más habitual, ácido levulínico.

El catalizador metálico podrá estar soportado en un material de soporte. Los materiales de soporte adecuados incluyen el ácido silícico, gel de sílice, tierras silíceas o diatomita. Una diatomita preferida, el kieselguhr, es una roca sedimentaria de tipo caliza que se disgrega fácilmente para obtener un polvo fino entre blanco y blancuzco. Este polvo tiene una capacidad abrasiva similar al polvo de piedra pómez y es muy ligero debido a su porosidad elevada. La composición química típica de la diatomita es de un 86% de sílice, un 5% de sodio, un 3% de magnesio y un 2% de hierro. El kieselguhr es un material presente en la naturaleza constituido por restos fosilizados de diatomeas, un tipo de algas con una cubierta dura.

En diferentes realizaciones, la reducción o hidrogenación de los éteres de HMF podrá conllevar la hidrogenación total o hidrogenación parcial, tal como se representa en el siguiente diagrama, el cual representa los productos de la reducción parcial y total de los éteres de HMF obtenidos mediante los usos de la presente.



Tal y como se utiliza en la presente, la hidrogenación total del éter de HMF da como resultado la reducción del resto de aldehído en un grupo alcohol y la reducción del anillo de furano en un derivado de tipo tetrahidrofurano que forma un compuesto de tipo (5-alcóximetil)tetrahidrofuran-2-metanol de estructura:



- 5 Las condiciones para una reducción total del éter de HMF generalmente requieren la utilización de HMF como material de partida, un catalizador más activo y temperaturas y presiones elevadas. Tal y como se utiliza en la presente, el término "purificados" se refiere a que el porcentaje del éter de HMF como una fracción de los componentes de furfural totales en la mezcla de reacción es de al menos un 40%. Las condiciones de reacción ilustrativas para una reducción total de los éteres de HMF se muestran en la Tabla 1:

10

Tabla 1

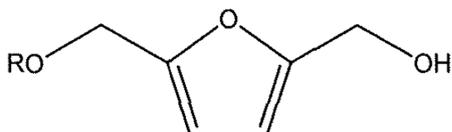
Éter de HMF	Catalizador, %p/p de catalizador respecto a furfurales	% de pureza del éter de HMF	Temperatura - tiempo	Presión (psi)	% de conversión*
Etil HMF	12% de G 69 B	>80%	15 °C – 4 h, a continuación 200 °C – 9.5 h	1500	>98%
Etil HMF	12% de G 69 B	>80%	200 °C – 14 h	1350	>98%
Etil HMF	12% de G 69 B	>80%	250 °C – 11.5 h	1150	>98%
Butil HMF	5% de G 69 B	>95%	170 °C – 1h	1000	>98%
Butil HMF	5% de G 69 B	>95%	200 °C – 1h	1000	>98%
Butil HMF	1% de G-69 B	56%	200 °C – 5 h	1000	>98%
Butil HMF	7% de Ni Raney	42%	200 °C – 5 h	1000	>98%
Butil HMF	7% de Ni Raney	42%	200 °C – 5 h	1200	>98%
Isoamil HMF	10% de G 69 B	>80%	200 °C – 1 h	1400	>98%

*% de conversión se refiere al porcentaje de éter de HMF transformado – no necesariamente convertido en la especie totalmente reducida – cuyo porcentaje no se ha cuantificado.

15

Estas condiciones indican que, en particular, estos catalizadores de níquel son los más activos y, por lo tanto, los más adecuados para la hidrogenación total de diversos éteres de HMF para obtener sus derivados de tipo 5'-alcóxitetrahidrofurano y que puede ocurrir una hidrogenación total cuando la pureza del éter de HMF es superior a un 40%.

En otras realizaciones del método tal como se describe en la presente, la reducción parcial de éter de HMF conlleva la conversión del aldehído en el grupo alcohol sin la hidrogenación de los dobles enlaces del anillo de furano, lo que da como resultado compuestos de tipo (5-alcóximetil)furan-2-metanol para formar un compuesto de estructura:



En ciertas maneras de obtener una hidrogenación parcial se podrán utilizar muestras purificadas del éter de HMF y las condiciones de reacción se llevan a cabo con una presión menor y durante menos tiempo. La Tabla 2 resume las condiciones de reacción adecuadas para la reducción parcial de butoximetilfurfural (BMF) purificado como un reactivo ilustrativo:

5

Tabla 2

catalizador	t. ^a (°C)	Presión (psi)	Tiempo (h)	BMF (g/kg)	BMF parcialmente reducido (g/kg)	Conversión (%)
1% de G69B	200	1000	2	559.6	na	75.3
1% de G69B				147.43	na	na
6% de G69B	200	800	2	700	na	na
10% de G22/2	190	600-900	0.5	0.28	142.78	100.0
G69B	202	1200	1	7.72	1	82.0
G69B	201	1200	2	5.01	4.078	88.3
G69B	198	1300	3	3.04	5.323	92.9
G69B	200	1400	4	1.68	6.228	96.1
G69B	201	1400	5	1.07	6.479	97.5
G69B	220	1600	5.5	0.469	6.977	98.9
G49B	204	1200	1	62.14	23.09	85.5
G49B	202	1200	2	52.89	44.68	87.6
G49B	201	1200	3	26.24	39.29	93.9
G49B	199	1000	1	79.43	6.26	81.4
G49B	200	1000	2	40.73	31.94	90.5
G49B	199	1100	3	24.91	37.61	94.2
G49B	200	1000	4	13.78	42.23	96.8
G49B	200	1000	6	6.4	44.9	98.5
G49B	200	1000	7	2.36	47.02	99.4

10

Sorprendentemente, también se ha descubierto que la hidrogenación parcial se puede realizar convenientemente utilizando mezclas de muestras que son menos puras, por ejemplo, mezclas que contienen reactivos y productos residuales procedentes de la reacción de la fructosa, un catalizador ácido y un alcohol que se utilizaron para sintetizar el éter de HMF de partida, sin una purificación adicional. Tales composiciones de éter de HMF crudo que también son adecuadas para la hidrogenación parcial contienen normalmente, basándose en los sólidos disueltos, menos de un 40% o, más normalmente, menos de un 80% del éter de HMF, menos de un 20% de levulinato de alquilo, menos de un 20% de HMF, menos de un 25% de carbohidratos y trazas de huminas, siendo estas últimas productos secundarios polimerizados de la reacción de formación del éter.

15

Sin querer ceñirse a ninguna teoría, se cree que los furfurales muy sustituidos tales como los éteres de HMF utilizados en la presente invención, son más difíciles de hidrogenar que el propio HMF y que la presencia de levulinatos de alquilo, carbohidratos, sales y polímeros reduce la eficacia de hidrogenación del anillo de furano en el éter de HMF al ocupar los sitios catalíticos y reaccionar con una porción del hidrógeno. Sin embargo, es sorprendente que estos materiales no interfieran con la reducción del 2'-aldehído para obtener el derivado de tipo hidroxilo ya que el grado de conversión del éter de HMF en el éter de HMF de furan-2-metanol es casi cuantitativa,

20

donde al menos un 60% y, más normalmente, al menos un 80% del éter de HMF se ha convertido en el derivado parcialmente reducido. Además, la reducción parcial de los éteres de HMF requiere normalmente menos tiempo y puede tener lugar utilizando presiones más bajas que las que se necesitan para la reducción total de los éteres de HMF. La siguiente Tabla 3 ilustra un resumen de condiciones ilustrativas para la hidrogenación parcial de butoximetilfurfural para obtener el derivado de furano utilizando un material de partida menos purificado:

5

Tabla 3

Catalizador	Pureza del BMF de partida (%)	t. ^a (°C)	Presión (psi)	Tiempo (h)	Conversión (%)
10% de G22/2 (Ba CuCr)	70	190	600-800	0.5	97.3
1% de G69B (Ni sobre Zr)	15	200	800-1200	3.5	99.7
7% de níquel Raney	20	200	1000	1	99.6
10% de G69B (Ni sobre Zr)	20	200	1300	3	99.8
10% de G46 (Ni sobre alúmina/sílice)	20	200	1200	2	98.7
10% de Pd/C	20	200	1000	3.5	99.6
3% de Pd/C	20	200	500	2.5	99.2
5% de Ru/C	20	200	1300	2.5	99.1

Aunque la Tabla 3 anterior presenta la información resumida, la siguiente Tabla 4 muestra resultados reales procedentes de varias condiciones de ensayo con diferentes catalizadores para realizar la hidrogenación parcial de BMF:

10

Tabla 4

Catalizador	t. ^a (°C)	Presión (psi)	Tiempo (h)	BMF (g/kg)	BMF parcialmente reducido (g/kg)	Conversión (%)
1% de G69B	200	400-1200	3.5	115.32	na	
1% de G69B				0.4		99.7
1% de G69B	200	1300	1.5	106.47	na	
1% de G69B				0		100.0
1% de G69B	200	1200	4	106.47	na	
1% de G69B				64.89		44.3
10% de G22/2	190	900	0.5	204		
10% de G22/2				5.9	123.43	97.3
30% de G96B	200	1300	1	204		
30% de G96B				2.22	117.03	99.0

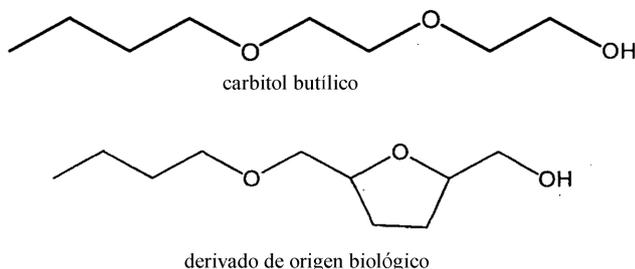
ES 2 566 649 T3

10% de G96B	200	1300	4	204		
10% de G96B				0.31	6.71	99.9
10% de Pd/C	140	550	2	204		
10% de Pd/C				40.69	32.67	81.6
10% de Ni Raney	200	1000	3	204		
10% de Ni Raney				1.25	37.24	99.4
10% de G69B	200	1300	3	204		
10% de G69B				0.36	49.19	99.8
10% de G46	200	1200	2	204		
10% de G46				2.84	322.88	98.7
10% de Pd/C	200	800	1.5	204		
10% de Pd/C				10.13	49.95	95.4
10% de Pd/C	200	1000	3.5	204		
10% de Pd/C				0.89	62.66	99.6
3% de Pd/C				204		
3% de Pd/C	200	585	1	25.46	53.23	88.5
3% de Pd/C	202	580	2	6.93	61.9	96.9
3% de Pd/C	201	580	205	1.69	57.47	99.2
3% de Pd/C	200	400	3	1.3	56.28	99.4
5% de Ru/C				204		
5% de Ru/C	199	800	1.25	5.79	164.08	97.4
5% de Ru/C	196	1100	2	2.95	203.52	98.7
5% de Ru/C	199	1300	2.5	1.94	204.94	99.1
5% de Ru/C	202	1100	3.5	2.14	165.51	99.0
				204		
Ni Raney	199	1000	1	0.913	7.386	99.6
Ni Raney	202	800	2	0.143	9.09	99.9
Ni Raney	201	1200	3	0.04	8.44	100.0
Ni Raney	200	1200	3	0.019	4.596	100.0
G-96B	200	1200	0	204		
G-96B	199	1400	1	63.77	30.36	70.2
G-96B	200	1400	2	29.61	68.91	86.2
G-96B	201	1400	3	12.97	83.84	94.0

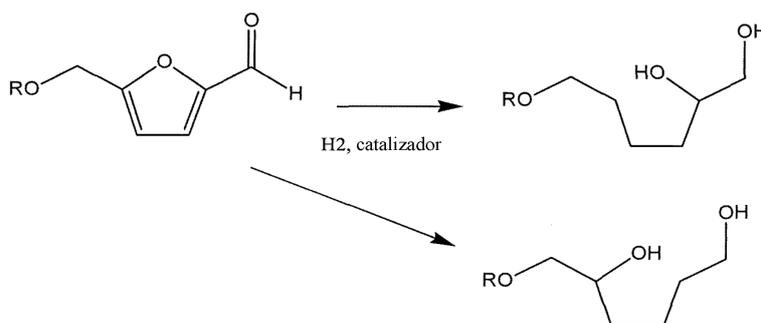
G-96B	200	1400	4	3.69	83.79	98.3
G-96B	200	1400	5	1.63	82.51	99.3
Ni Raney	203	1400	0	204		
Ni Raney	203	1400	1	15.8	73.27	92.9
Ni Raney	201	1400	2	2.57	92.99	98.8
Ni Raney	201	1400	3	0.87	81.21	99.6
Ni Raney	199	1400	3.5	0.76	43	99.7
Ni Raney	200	1400	5	0.4	14.52	99.8
1% de G96B	200	1400	1.5	150	na	
1% de G96B				54.37		63.8

En consecuencia, basándose en lo que se ha presentado en la presente, el experto en la técnica podrá determinar varias temperaturas, presiones, tiempos de reacción y catalizadores favorables adecuados tanto para la hidrogenación total como la parcial de diferentes éteres de HMF.

- 5 Debido a que el HMF se genera a partir de fructosa derivada de material vegetal, un uso particularmente beneficioso de los éteres de HMF parcial y totalmente reducidos obtenidos es como un sustituto renovable de origen biológico para los disolventes generados normalmente a partir de fuentes derivadas del petróleo, particularmente como sustituyentes para los éteres glicólicos tales como carbitoles, que se obtienen a partir de procesos petroquímicos. Por ejemplo, se puede utilizar (5'-butoximetil)tetrahidrofurano como un sustituto para el carbitol butílico. A
- 10 continuación, se muestra una comparación de las estructuras:



- Otro uso divulgado de los alcoxifuranos y tetrahidrofuranos reducidos producidos mediante los métodos de la presente, como un material de partida para una hidrogenación adicional de la estructura anular con el fin de realizar la apertura del anillo dio como resultado una nueva clase de *n*-alcoxihexanodiolos, que es otro aspecto de la presente divulgación. Esta apertura del anillo, combinada con el paso de hidrogenación para reducir el doble enlace produce alcoxipolios que son productos de origen biológico, útiles para una amplia variedad de aplicaciones, tales como disolventes, polímeros y surfactantes. A continuación, se muestran el *n*-alcoxihexano-1,2-diol y el *n*-alcoxihexano-1,5-diolos que son el resultado de las reacciones de apertura del anillo:
- 15

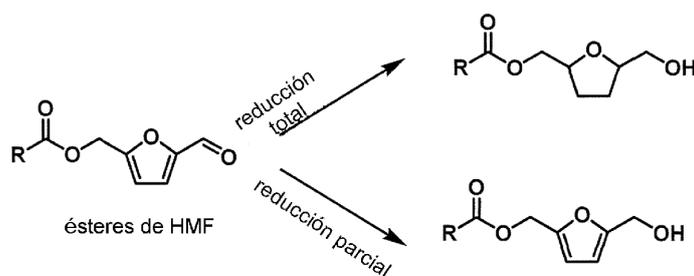


En un procedimiento de un paso, tal como lo representado anteriormente, estos *n*-alcoxihexanodiolos se pueden generar comenzando con el mismo catalizador y el mismo compuesto de tipo 5'-alcoxifurfural utilizados para generar los derivados de furano y tetrahydrofurano parciales y totales, pero alargando el tiempo de reacción, aumentando la temperatura o incrementando la presión, o incrementando la cantidad de catalizador de modo que se añada más hidrógeno a los átomos de carbono 2' o 5' para romper el anillo.

Un ejemplo de las condiciones de reacción para este procedimiento de un paso consistió en utilizar un catalizador de Ru/C en una cantidad de aproximadamente 1/10 del peso de una muestra purificada del compuesto de tipo 5'-alcoxifurfural, en etanol como disolvente y llevando a cabo la reacción a 1200 psi de H₂, a 170 °C durante seis horas. En otro procedimiento ilustrativo, que seguía utilizando etanol como disolvente, se utilizó el catalizador de Ni G 69 B con zirconio como promotor, en una cantidad aproximadamente 1/15 del peso del compuesto de tipo 5'-alcoxifurfural purificado y la reacción se llevó a cabo a 1200 psi a 200 °C durante 5 horas. En ambos casos, el análisis por GC/MS mostró una conversión de al menos un 20% del compuesto de tipo 5'-alcoxifurfural en el *n*-alcoxihexanodiol, el experto en la técnica reconocerá que temperaturas y presiones más elevadas o tiempos prolongados darán como resultado una producción aún mayor de los *n*-alcoxihexanodiolos. Se espera una conversión completa a cualquier presión de al menos 1000 psi, a cualquier temperatura de al menos 170 °C y el tiempo se puede variar según sea necesario para que sea suficiente para producir los alcoxihexanodiolos sin hidrogenar los grupos alcohol.

En un procedimiento de dos pasos mejor, los éteres de tipo 5'-alcoxifurfural se hidrogenan primero total o parcialmente para formar los derivados *n*-alcoxicos de furano o tetrahydrofurano reducidos, tal como se ha descrito en la presente anteriormente, y a continuación estos compuestos se purifican posteriormente y se hidrogenan en condiciones más drásticas para producir los *n*-alcoxihexanodiolos. En un procedimiento ilustrativo, el catalizador de Ni con zirconio como promotor, G 69B, se utilizó en una cantidad de aproximadamente 1/15 veces el peso del derivado de tipo 5'-alcoxifurano en butanol como disolvente, que se trató a 1200 psi y 200 °C durante 4 horas. En estas condiciones al menos un 70% del furano parcialmente reducido se convirtió en el derivado de tipo *n*-alcoxihexanodiol. Nuevamente, se espera una conversión total con cualquier presión de al menos 1000 psi a cualquier temperatura de al menos 170 °C y el tiempo puede variar según sea necesario para que sea suficiente para obtener los alcoxihexanodiolos sin hidrogenar los grupos alcohol.

Las condiciones de reacción anteriores también se pueden utilizar para la reducción total y parcial de ésteres de HMF que tienen un grupo R-aciloximetilo en la posición 5 del anillo de HMF. El grupo acilo podrá ser de cadena lineal o ramificada, tener entre 1 y 24 átomos de carbono y también podrá contener oxígeno, nitrógeno o azufre. Más normalmente, R es un grupo alquilo de uno a 5 carbonos. Algunos grupos acilo preferidos incluyen, sin carácter limitante, el acético, propiónico, butírico o cítrico. Estos derivados de éster de HMF parcial o totalmente reducidos tienen las estructuras generales representadas a continuación:



En un procedimiento ilustrativo, se redujo un éster de tipo acetoxi HMF purificado, donde R = 2 para obtener el derivado de furano parcialmente hidrogenado utilizando un 10% p/p del catalizador de cromito de cobre con bario como promotor G-22/2 a 190 °C, 950 psi, durante una hora. Estas reacciones son muy similares a las utilizadas para generar los derivados de furano a partir de los éteres de HMF descritas más detalladamente en la presente anteriormente. Por lo tanto, es obvio que cualesquiera condiciones de reacción y catalizadores similares descritos para los éteres de HMF también se podrán aplicar a la reducción total o parcial de ésteres de HMF.

Por lo general, la reducción de los derivados de HMF mediante los métodos en la presente se llevan a cabo en un recipiente de reacción capaz de soportar temperaturas y presiones elevadas. Normalmente, se prefieren los recipientes de reacción que comprenden acero de gran resistencia y gran duración, que son resistentes a la corrosión y oxidación química. Preferentemente, el recipiente de reacción tiene al menos una boca de entrada para permitir la adición de hidrógeno gaseoso a la mezcla de reacción antes y durante la reacción. Preferentemente, también se incorpora al recipiente un manómetro para monitorizar la presión de la reacción. Preferentemente, el recipiente de reacción también se equipa con un agitador para permitir una agitación suficiente de los reactivos durante el purgado con hidrógeno y durante la reacción, aunque también se podrán emplear otros métodos

conocidos para la mezcla de la reacción, tal como el uso de un agitador magnético. Un recipiente de este tipo que se podrá utilizar a las realizaciones de la presente divulgación es un reactor a presión elevada de Autoclave Engineers (Snap-tite, Inc., Erie, PA).

5 Por lo general, el disolvente utilizado en las reacciones disolverá preferentemente el derivado de HMF, que es el material de partida, al menos a la temperatura a la cual tiene lugar la reacción. Además, es favorable utilizar un disolvente que se elimine fácilmente después de la reacción mediante métodos comunes de laboratorio tales como la evaporación rotatoria. Algunos disolventes preferidos son el metanol, etanol, *n*-propanol, *i*-propanol, *n*-butanol, *i*-butanol, acetona, acetato de etilo y similares. Más preferentemente, el disolvente es etanol.

10 Preferentemente, la cantidad de disolvente utilizada será suficiente para proporcionar la disolución adecuada de los reactivos, así como también para permitir que la solución se agite con una velocidad suficiente para permitir que los reactivos se mezclan durante la reacción. La utilización de demasiado poco disolvente podrá impedir la mezcla adecuada de los reactivos. La utilización de demasiado disolvente podrá requerir una energía excesiva para la eliminación y aumenta el coste de la reacción, el tiempo para eliminar disolvente y el coste del tratamiento posterior de los disolventes. Por lo general, la mezcla de reacción utiliza una cantidad de aproximadamente un 1 a un 50% p/v de material de partida en relación con el disolvente, preferentemente aproximadamente de un 5 a un 20% p/v de material de partida respecto al disolvente.

20 Por lo general, la temperatura a la cual tiene lugar la reacción determina la velocidad de conversión del material de partida y el grado de formación de productos secundarios. Con la presente divulgación, la temperatura preferentemente es lo suficientemente elevada para permitir que los reactivos interaccionan y se conviertan en el producto, pero no tan elevada que provoque la descomposición de los reactivos, productos o intermedios. Preferentemente, se divulga un intervalo de temperaturas de la reacción comprendido entre aproximadamente 125 °C y aproximadamente 250 °C. Más preferentemente, el intervalo de temperatura está comprendido entre aproximadamente 170 °C y aproximadamente 205 °C.

25 Por lo general, las presiones a las cuales se llevan a cabo las reacciones están comprendidas entre aproximadamente 500 y aproximadamente 1500 psi pero se pueden variar con la selección de reactivos, catalizadores diferentes y tiempos. En la mayoría de las realizaciones, la presión está comprendida entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 1500 psi.

30 Por lo general, el tiempo de reacción debe ser suficiente para permitir que la reacción tenga lugar al nivel deseado de finalización sin generar productos secundarios. Dependiendo de los reactivos, cantidades, pureza de los reactivos, selección del catalizador y presión específicos, el tiempo puede estar comprendido entre 30 minutos y toda la noche (aproximadamente 15 horas). En otros, el tiempo de reacción está comprendido entre 30 minutos y 5 horas; y en otros más, el tiempo de reacción puede estar comprendido entre 30 minutos y 3 horas. Basándose en la presente divulgación, los expertos en la técnica serán capaces de ajustar fácilmente el tiempo de reacción y la temperatura según sea necesario para maximizar el rendimiento de la reacción sin una experimentación excesiva.

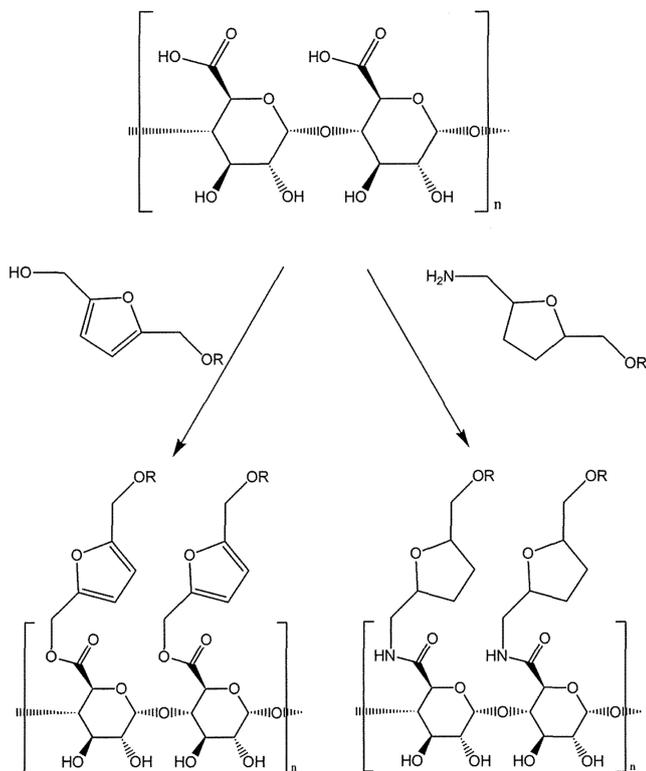
35 Se podrá utilizar cualquier método conocido para la purificación de los productos finales, tales como cristalización, destilación, extracción disolvente-disolvente, cromatografía en columna, tratamiento con carbono, adsorción y similares. Un método preferido es la destilación fraccionada a presión reducida.

40 Aunque la presente divulgación se ha descrito más detalladamente para ciertos derivados de HMF particulares que se pueden generar a partir de los éteres de HMF reducidos de acuerdo con los contenidos de la presente, existen muchos otros derivados que el experto en la técnica podrá generar a partir de tales compuestos. Por ejemplo, los éteres de HMF reducidos se pueden convertir en acrilatos mediante la conversión del grupo hidróxido de la posición C₁ para su utilización como monómeros en la síntesis de derivados poliméricos. Estos acrilatos de HMF tendrían sustituyentes de furano y tetrahidrofurano laterales. Los monómeros que contienen furano se podrán utilizar para la rearticulación latente o la producción de termoplásticos termoendurecibles.

45 Para obtener otro derivado útil, los éteres de HMF reducidos o parcialmente reducidos podrán someterse a una aminación reductora para producir los éteres de HMF con una sustitución de tipo amina capaces de someterse a las reacciones de sustitución típicas de las aminas. Estos compuestos son útiles para la síntesis de amidas o para someterse a una aminación adicional para producir sales de amonio cuaternario, que son útiles para diversas aplicaciones, tales como surfactantes o desinfectantes. Los derivados de HMF que contienen aminas también se podrán convertir en derivados de acrilamida en la posición C₁.

50 Para otro producto derivado útil diferente, los éteres o ésteres de HMF reducidos o parcialmente reducidos que contienen una funcionalidad hidroxilo o amina se podrán utilizar para funcionalizar el almidón (ácido) oxidado. Estos almidones funcionalizados se podrán utilizar de diferentes maneras, por ejemplo, como agentes quelantes para recuperar metales preciosos/metales traza, materiales reticulables térmicamente, artículos superadsorbentes (BioSAP que son alternativas a los SAP derivados del petróleo y se pueden utilizar como modificadores y materiales compuestos y termoplásticos. A continuación se muestra un ejemplo de una ruta sintética que utiliza una catálisis

simple con ácido o base para producir estos tipos de almidones modificados.



5 Por lo tanto, la reducción de derivados de HMF mediante la reducción del anillo de furano, el resto aldehído o ambos es un método importante para obtener productos útiles. Sin embargo, la reducción de derivados de HMF a menudo ha sido evitada por los investigadores debido a los bajos rendimientos y reactivos caros que, en conjunto, hacen que la síntesis de los derivados de estos compuestos no sea rentable económicamente. Antes de la presente divulgación, no existía un procedimiento viable comercialmente para reducir derivados de HMF.

La descripción proporcionada anteriormente podrá entenderse mejor en referencia a los siguientes ejemplos particulares.

10 **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos se ofrecen con un efecto ilustrativo y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

Ejemplo 1:

Reducción total de isoamil HMF:

15 Se añadieron 200 mL de isoamil hidroximetilfurfural al 15% purificado en etanol y 100 mL de alcohol isoamílico a un reactor a presión elevada de 1 L de Autoclave Engineers (Snap-tite, Inc., Erie, PA). A esto se añadieron 3.0 g del catalizador G-69B (Sud-Chemie, Louisville, KY). El recipiente se purgó con hidrógeno (4 x 500 psi) a la vez que se agitaba continuamente la mezcla de reacción a 1000 rpm. A continuación, se añadió hidrógeno al recipiente a 1400 psi y la mezcla de reacción se calentó a 200 °C durante 1 hora. A continuación la mezcla de reacción se enfrió a 40 °C y a continuación se filtró al vacío para eliminar el catalizador. Se neutralizó el filtrado hasta pH 8.3 con un carbonato de potasio y a continuación se eliminó el disolvente mediante evaporación rotatoria para obtener 37.24 g de un aceite marrón. El aceite se extrajo con hexano y se decoloró con carbón. El análisis por UV y GC/MS indicó una reducción total del producto de partida, isoamil hidroximetilfurfural, en 5-isoamiloximetil-2-hidroximetiltetrahidrofurano. En ese punto, los autores no disponían de un método para analizar cuantitativamente la mezcla de reacción. Los resultados se basaron simplemente en GC/MS. El rendimiento en peso fue de un 100%.

25 **Ejemplo 2:**

Reducción parcial de butil HMF

A un reactor de alta presión de 1 L se añadieron 750 mL de butil hidroximetilfurfural al 11% en butanol obtenido a

- partir del producto crudo de la reacción de la fructosa y el butanol en condiciones ácidas. La mezcla cruda contuvo un 11% del éter de HMF, 2 de levulinato de butilo, 3% de HMF y 70% de butanol. A esto se añadieron 7.29 g del catalizador G-69B, níquel sobre kieselguhr. La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que la presión fue de 1200 psi y el tiempo de reacción fue de 4 horas. El análisis por GC/MS y TLC indicó una reducción parcial del butil HMF en 5-butoximetil-2-hidroximetilfuranano. El producto de reacción se destiló de manera fraccionada a presión reducida (2-5 torr) con un baño de aceite calentado a 150-175 °C para conseguir un rendimiento de un 72% de 5-butoximetil-2-hidroximetilfuranano.

Ejemplo 3:

Reducción total de etil HMF

- Se añadieron 25 mL de 5-etoximetilfurfural purificado en 275 mL de etanol a un reactor a presión elevada de 1 L. A esto se añadieron 3.09 g del catalizador G-69B, níquel sobre kieselguhr. La reacción se lleva a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto en que la presión fue de 1500 psi y el tiempo de reacción fue de 4 horas a 15 °C seguido por 9.5 horas a 200 °C. El análisis por MS y RMN indicó una reducción total del 5-etoximetilfurfural en 5-etoximetil-2-hidroximetiltetrahidrofuranano.

Ejemplo 4:

Reducción total de etil HMF

Este ejemplo se llevó a cabo con las mismas condiciones que el Ejemplo 3, excepto en que el tiempo de reacción y la temperatura fueron de 14 horas y 200 °C y la presión fue de 1350 psi. El análisis por RMN indicó una conversión total en 5-etoximetil-2-hidroximetiltetrahidrofuranano.

Ejemplo 5:

Reducción total de etil HMF

Este ejemplo se llevó a cabo en las mismas condiciones que el Ejemplo 3, excepto en que el tiempo de reacción y la temperatura fueron de 11.5 horas y 250 °C y la presión fue de 1150 psi. El análisis por RMN indicó una conversión total en 5-etoximetil-2-hidroximetiltetrahidrofuranano. Sin método de cuantificación.

- Como tal, los Ejemplos 3-5 indican que la reducción de etil HMF puede conseguirse con condiciones suaves y diversas temperaturas y presiones.

Ejemplo 6:

Reducción parcial de butil HMF

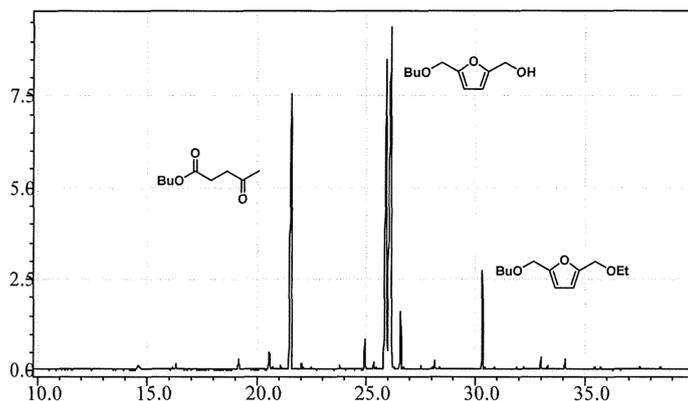
- Preparación. Una mezcla de reacción de butil HMF crudo (143 g, 56% de butil HMF, 21% de levulinato de butilo y 2% de HMF) se colocó en un recipiente reactor de 1 L con butanol (200 mL) y se añadió el catalizador G-69B, níquel sobre kieselguhr (8.0 g). Se realizó la hidrogenación a 200 °C y 1000 psi durante 2 horas. Se filtró la solución para eliminar el catalizador y se eliminó el etanol mediante evaporación rotatoria para obtener 18.83 g de un líquido naranja. Los datos de GC/MS y el análisis por TLC mostraron una hidrogenación parcial de butil HMF y una conversión de un 100% de BMF.

- Purificación. Una muestra de 113.30 g del butil HMF hidrogenado preparado tal como se ha mencionado anteriormente se sometió a una destilación fraccionada a presión reducida (2-3 torr) con una temperatura del baño de aceite de 120-165 °C. Un aceite espeso amarillo brillante que fue la fracción 1 (49.98 g) contuvo la mayor parte del butil HMF parcialmente reducido con algo de levulinato de butilo. La fracción 2, un aceite amarillo pálido (19.58 g) estuvo constituida por butil HMF parcialmente reducido puro. RMN (δ , 1H): 6.20 (dd, 2.0 H); 4.51 (s, 2.0 H); 4.37 (s, 2.0 H); 3.54 (t, 2.0 H); 1.57 (m, 2.0 H); 1.38 (m, 2.0 H); 0.95 (t, 3.0 H) con un rendimiento total de un 90% de BMF parcialmente reducido.

Ejemplo 7

Reducción parcial de butil HMF

- Una mezcla de reacción de butil HMF crudo (11 g, 70% de butil HMF, 3% de HMF, 4% de butanol y 18% de levulinato de butilo) se colocó en un recipiente reactor de 100 mL con etanol (60 mL) y se añadió el catalizador G-69B, níquel sobre kieselguhr (0.77 g). Se realizó la hidrogenación a 150 °C y 600 psi durante 1 hora. Los datos de GC/MS que se muestran a continuación y el análisis por TLC revelaron una hidrogenación parcial de butil HMF.



Ejemplo 8

Reducción parcial de butil HMF

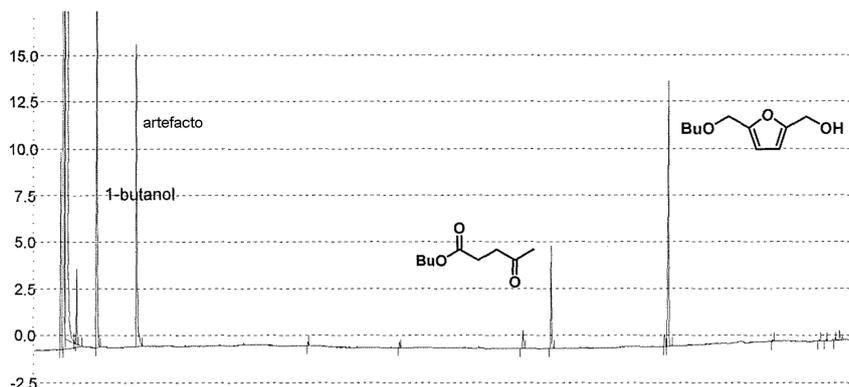
5 Una mezcla de reacción de butil HMF crudo (14 g, 70% de butil HMF, 3% de HMF, 4% de butanol y 18% de levulinato de butilo) se colocó en un recipiente reactor de 100 mL con etanol (50 mL) y se añadió el catalizador G22/2, cromito de cobre con bario como promotor, (1.0 g). Se realizó la hidrogenación a 190 °C y 600-900 psi durante ½ hora. La mezcla de reacción se enfrió y el catalizador se eliminó por filtración. Se obtuvo un líquido marrón (58.4 g). Los datos de GC/MS y ¹H-RMN y el análisis por TLC revelaron una hidrogenación parcial de butil HMF. La evaporación rotatoria proporcionó 11.5 g de un aceite marrón identificado por 1H RMN como un 80% de

10 BMF parcialmente reducido y un 20% de levulinato de butilo con un rendimiento molar de un 93% de BMF parcialmente reducido y un rendimiento molar de un 91% de levulinato de butilo.

Ejemplo 9

Reducción parcial de butil HMF

15 Preparación. Una mezcla de reacción de butil HMF crudo (64.7 g, 20% de butil HMF, 1.7% de HMF, 7% de levulinato de butilo y 49% de butanol) se colocó en un recipiente reactor de 100 mL con el catalizador G22/2, cromito de cobre con bario como promotor, (1.3 g). Se realizó la hidrogenación a 190 °C y 900 psi durante ½ hora. La mezcla de reacción se enfrió y el catalizador se eliminó por filtración. Se obtuvo un líquido marrón (162.5 g) que contenía 123.43 g/kg de butil HMF parcialmente reducido y 50.03 g/kg de levulinato de butilo con un rendimiento cuantitativo. El GC/MS que se muestra a continuación reveló butil HMF parcialmente hidrogenado.



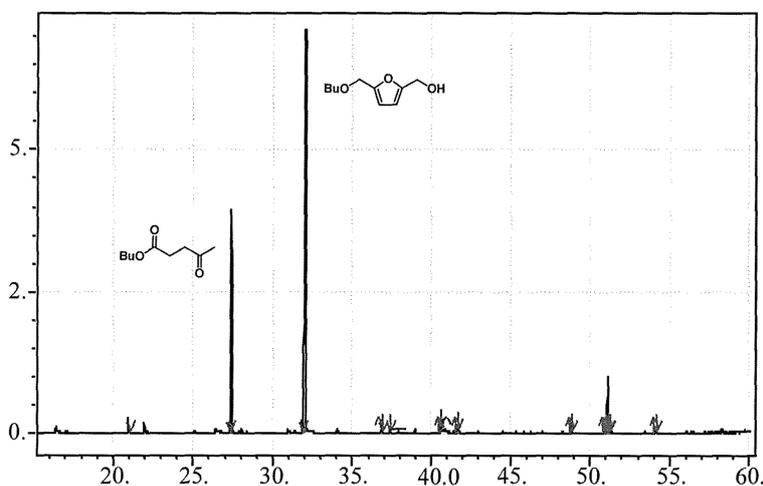
20 Purificación. Aproximadamente 20 g de butil HMF hidrogenado descrito anteriormente se sometieron a una destilación fraccionada a presión reducida (9.3 torr) con una temperatura del baño de aceite de 150-200 °C. Se recogieron cuatro fracciones. El ¹H-RMN de la fracción 4 (3.2 g, aceite amarillo espeso) indicó butil HMF reducido sustancialmente puro (>95%) y ~4% de levulinato de butilo.

25 Ejemplo 10

Reducción parcial de butil HMF

Una mezcla de reacción de butil HMF crudo (54 g, 20% de butil HMF, 1.7% de HMF, 7% de levulinato de butilo y

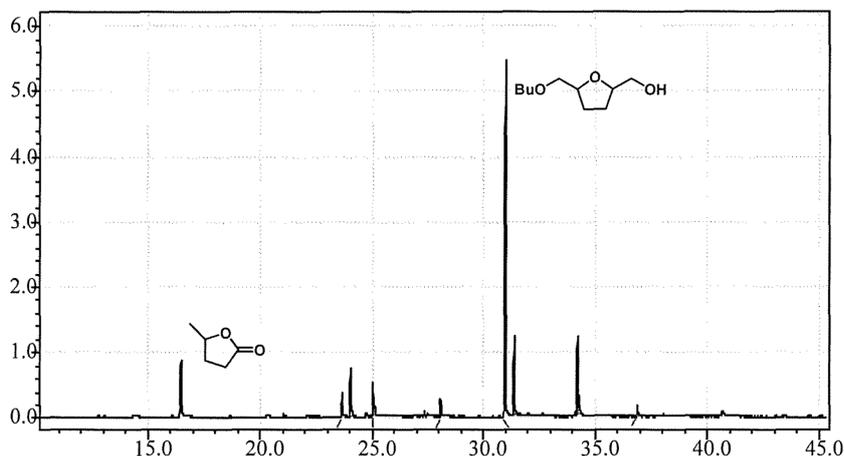
- 5 49% de butanol) se colocó en un recipiente reactor de 100 mL con el catalizador G-96B, níquel sobre kieselguhr, (3 g). Se realizó la hidrogenación a 200 °C y 1400 psi durante 1 hora. La mezcla de reacción se enfrió y el catalizador se eliminó por filtración y se lavó con butanol. Se obtuvo un líquido marrón (74.1 g) que contenía 117.03 g/kg de butil HMF parcialmente reducido (80% de rendimiento molar) y 32.07 g/kg de levulinato de butilo (63% de rendimiento molar). El GC/MS que se muestra a continuación revela una hidrogenación parcial de butil HMF.



Ejemplo 11

Reducción total de butil HMF

- 10 Se colocó una mezcla de reacción de butil HMF crudo (25.1 g, 42% de butil HMF, 15% de levulinato de butilo, 18% de HMF) en un recipiente reactor de 100 mL el catalizador Níquel Raney (1.7 g) y butanol (60 g). La hidrogenación se realizó a 200 °C y 1200 psi durante 5 horas. La mezcla de reacción se enfrió y el catalizador se eliminó por filtración. Se obtuvo un líquido ámbar (92.8 g) que contenía 8.32 g/kg de butil HMF totalmente reducido y 1.02 g/kg de levulinato de butilo. El GC/MS que se muestra a continuación revela una hidrogenación total de butil HMF con un rendimiento de un 90%.



15

Ejemplo 12

Reducción total de butil HMF

- 20 Se colocó butil HMF puro (5 g) en un recipiente reactor de 100 mL con el catalizador G-69B, níquel sobre kieselguhr, (0.25 g) y etanol (70 mL). Se realizó la hidrogenación a 170 °C y 1000 psi durante 1 hora. El GC/MS reveló una hidrogenación total de butil HMF con una conversión de un 100% de BMF.

Ejemplo 13

Reducción total de butil HMF

Se colocó butil HMF puro (5 g) en un recipiente reactor de 100 mL con el catalizador G-69B, níquel sobre kieselguhr, (0.5 g) y etanol (70 mL). Se realizó la hidrogenación a 200 °C y 1000 psi durante 1 hora. El GC/MS reveló una hidrogenación total de butil HMF.

- 5 Tal y como se puede apreciar a partir de los Ejemplos 6-13, la reducción total y parcial de butil HMF podrá lograrse con la selección cuidadosa de las condiciones y reactivos.

Ejemplo 14

Reducción de butil HMF crudo

- 10 Se añadieron 50.0 g de butil HMF crudo (20% de BMF, 7% de levulinato de butilo, 2% de HMF y 49% de butanol) al recipiente de reacción de acero inoxidable junto con 20.0 g de 1-butanol; (99.4+% de reactivo ACS) y 2.0 g de Pd/C al 10% (n.º de lote C-3481, H₂O = 57.67%). El recipiente de reacción se selló y se agitó durante 2 horas a 200 °C con una presión de 800 psi y con una velocidad de agitación de 610 rpm. A continuación, se filtró la reacción y se lavó el catalizador con butanol para proporcionar 74.4 g de filtrado. Durante la reacción, el anillo o se vio comprometido y la presión no pudo mantenerse en el punto en el que se fijó. Los resultados indican concentraciones de levulinato de butilo con 29.96 g/kg (28% de rendimiento molar), butil HMF a 10.13 g/kg y butil HMF parcialmente reducido con 49.95 g/kg con un rendimiento molar de un 37% de producto parcialmente reducido.
- 15

Ejemplo 15

Reducción de butil HMF crudo

- 20 La reacción se llevó a cabo en la manera descrita en el Ejemplo 14 con las siguientes cantidades de reactivos: 50.1 g de la mezcla de BMF descrita en el ejemplo 14, 20 g de 1-butanol y 2.1 g de Pd/C al 10% se sellaron y agitaron durante 3.5 horas a 200 °C con una presión de 1200 psi y con 610 rpm. El filtrado (74.2 g) contuvo levulinato de butilo con 30.15 g/kg (28% de rendimiento molar), butil HMF con 0.89 g/kg y butil HMF parcialmente reducido con 62.66 g/kg con un 46% ciento de rendimiento molar.

Ejemplo 16

Reducción de butil HMF crudo

- 25 La reacción se llevó a cabo de la manera descrita en el Ejemplo 14 con las siguientes cantidades de reactivos: 54.3 g de butil HMF (crudo) como el descrito en el ejemplo 14, 20.3 g de 1-butanol; 99.4+% de reactivo ACS, 3.0 g de Pd/C al 3% (Sud-Chemie) durante 3 horas a ~ 200 °C con una presión de ~ 1200 psi y con ~575 rpm. Los resultados muestran levulinato de butilo con 37.78 g/kg (38% de rendimiento molar), butil HMF con 1.30 g/kg (1% de rendimiento molar) y butil HMF parcialmente reducido con 56.28 g/kg (44% de rendimiento molar).
- 30 Tal y como se puede apreciar en los Ejemplos 14-16, la reducción de una mezcla cruda de éteres de HMF en el HMF parcialmente reducido se podrá lograr con las condiciones del método de la presente y utilizando un material de partida crudo.

Ejemplo 17

Reducción de butil HMF crudo

- 35 Una mezcla de reacción de butil HMF crudo (40 mL, 20% de butil HMF, 1.7% de HMF, 7% de levulinato de butilo y 49% de butanol) se colocó en un recipiente reactor de 100 mL con el catalizador G-69B, níquel sobre kieselguhr, (0.8 g). La hidrogenación se realizó a 200 °C y 1400 psi durante 4 horas. La mezcla de reacción se enfrió y se eliminó el catalizador por filtración y se lavó con butanol. Se obtuvo un líquido marrón (81.4 g) que contenía 61.27 g/kg de butil HMF parcialmente reducido (63% de rendimiento molar) y 16.5 g/kg de levulinato de butilo (48% de rendimiento molar). El GC/MS reveló una hidrogenación parcial de butil HMF.
- 40

Ejemplo 18

Reducción del éster acetoximetilfurfural (AcHMF)

- 45 Se colocó acetoximetilfurfural puro (AcHMF, 5 g) en un recipiente reactor de 100 mL con el catalizador G-22/2, cromito de cobre con bario como promotor, (0.5 g) y etanol (70 mL). Se realizó la hidrogenación a 190 °C y 950 psi durante 1 hora. El GC/MS reveló una hidrogenación parcial de AcHMF.

Tal y como se indica en este experimento, la preparación de la forma parcialmente reducida de AcHMF utilizando un catalizador y condiciones de reacción suaves puede lograrse.

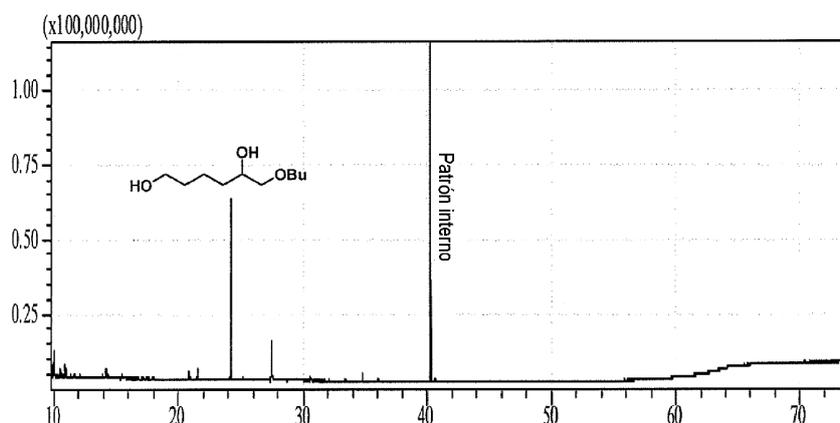
Ejemplo 19

[ELIMINADO]

Ejemplo 20

Reducción de BMF parcialmente reducido en butoxihexanodiol

- 5 Se colocaron 5-butoximetilfuran-2-metanol crudo (3.1 g, 62%) y 1-butanol (40.0 mL) en un reactor Parr de 75 ml de temperatura elevada y presión elevada. A este reactor se añadieron 0.35 g de catalizador de níquel G 69 B. La solución se agitó (690 rpm), se añadió hidrógeno gaseoso, se mantuvo a 1200 psi y se calentó a 200 °C. Después de cuatro horas, se enfrió el reactor y se filtró la solución para eliminar el catalizador. Se lavó el catalizador con butanol. El filtrado (59.9 g) se analizó mediante GC/MS que mostró una conversión total de BMF y la formación de butoxihexanodiol.
- 10

**Ejemplo 22**

[ELIMINADO]

Ejemplo 22

- 15 Reducción de BMF en butoxihexanodiol

Se colocaron butoximetilfurfural (BMF) (2.0 g, 97% de pureza) y etanol de grado reactivo desnaturalizado (40.0 g) en un reactor Parr de 75 mL de temperatura elevada y presión elevada. A este reactor se añadieron 0.20 g del catalizador Ru/C (5% de rutenio). La solución se agitó (725 rpm), se añadió hidrógeno gaseoso, se mantuvo a 1200 psi y se calentó a 170 °C. Después de seis horas, se enfrió el reactor y la solución se filtró para eliminar el catalizador. El filtrado (56.6 g) fue incoloro. El análisis indicó una conversión total de BMF y el GC/MS mostró la presencia de butoxihexanodiol.

20

Ejemplo 23

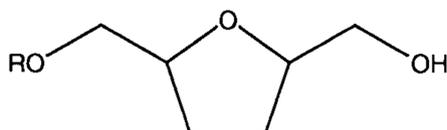
Reducción de BMF parcialmente reducido en butoxihexanodiol

- 25 Se colocaron butoximetilfurfural (BMF) (3.0 g, 97%) y etanol de grado reactivo desnaturalizado (40.0 g) en un reactor Parr de 75 mL de temperatura elevada y presión elevada. A este reactor se añadieron 0.20 g del catalizador de níquel G 69 B. La solución se agitó (725 rpm), se añadió hidrógeno gaseoso, se mantuvo a 1200 psi y se calentó a 200 °C. Después de cinco horas, se enfrió el reactor y la solución se filtró para eliminar el catalizador. El filtrado (57.1 g) fue incoloro. El análisis indicó una conversión total de BMF y el GC/MS mostró la presencia de butoxihexanodiol.

- 30 La parte anterior se ofrece principalmente con un propósito ilustrativo. La presente divulgación no se limita a las realizaciones anteriores descritas y podrán ser posibles diversas variaciones y modificaciones sin alejarse del alcance de la presente invención.

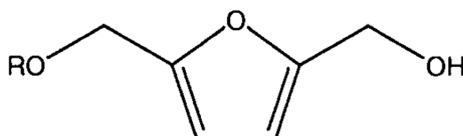
REIVINDICACIONES

1. Un método para producir al menos un compuesto deseado seleccionado a partir del grupo constituido por un compuesto de tipo (5-alcoximetil)tetrahidrofuran-2-metanol de fórmula:



5

y un compuesto de tipo (5-alcoximetil)furan-2-metanol de fórmula:



donde R es un grupo alquilo de 1-5 carbonos, que comprende poner en contacto una fuente del éter R-5'-alcoximetilfurfural con hidrógeno y un catalizador seleccionado a partir del grupo constituido por: un catalizador de níquel con zirconio como promotor, con una temperatura y a una presión y durante un tiempo seleccionados para convertir al menos un 80% del R-5'-alcoximetilfurfural en al menos un compuesto deseado.

10

2. El método de la reivindicación 1, donde la fuente contiene al menos un 40% del éter R'-5-alcoximetilfurfural como una fracción de solutos disueltos en la fuente y el compuesto deseado formado es predominantemente el (5-alcoximetil)tetrahidrofuran-2-metanol.

15

3. El método de la reivindicación 1, donde la fuente contiene menos de un 40% del R-5'-alcoximetilfurfural como una fracción de solutos disueltos en la fuente y, además, contiene al menos un 20% de al menos un compuesto seleccionado a partir del grupo constituido por levulinatos de alquilo y huminas como una fracción de solutos disueltos en la fuente y el compuesto deseado formado es predominantemente el (5-alcoximetil)furan-2-metanol.

20

4. El método de la reivindicación 1, donde la temperatura es 140-250 °C, la presión es 500-1500 psi (3447 – 10342 KPa), el tiempo es de 30 min a 14 horas, la fuente tiene una pureza superior a un 80% y la reacción convierte al menos un 90% del alcoximetilfurfural en el compuesto de tipo (5-alcoximetil)tetrahidrofuran-2-metanol.

25

5. El método de la reivindicación 1, donde la temperatura es 170-205 °C, la fuente tiene una pureza inferior a un 80%, la presión es 1000-1500 psi (6895 – 10342 KPa), el tiempo es de 3-7 horas, el catalizador es níquel Raney y la reacción convierte al menos un 90% del alcoximetilfurfural en el compuesto de tipo (5-alcoximetil)tetrahidrofuran-2-metanol.

6. El método de la reivindicación 1, donde el catalizador metálico está sobre un sustrato de soporte.

7. El método de la reivindicación 1, donde la temperatura es 140-250 °C, la presión es 500-1500 psi (3447-10342 KPa), el tiempo es de 30 minutos a 8 horas, el catalizador es cromito de cobre con bario como promotor y la fuente tiene una pureza inferior a un 80%.

30

8. El método de la reivindicación 1, donde el catalizador metálico comprende níquel con zirconio como promotor soportado en un material de soporte.