

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 741**

51 Int. Cl.:

B01J 37/02 (2006.01)

C07C 29/17 (2006.01)

B01J 35/06 (2006.01)

B01J 23/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2011 PCT/EP2011/051197**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2011 WO2011092280**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2011 E 11700968 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2528882**

54 Título: **Procedimiento de hidrogenación**

30 Prioridad:

28.01.2010 EP 10000862

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

14.06.2017

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon, 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**BONRATH, WERNER;
MUELLER, THOMAS;
KIWI-MINSKER, LIOUBOV;
RENKEN, ALBERT y
IOURANOV, IGOR**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 616 741 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de hidrogenación

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para hacer reaccionar compuestos específicos, que se definen más abajo, con hidrógeno en presencia de un catalizador estructurado basado en fibras metálicas sinterizadas (SMF) revestidas con una capa de ZnO con nanopartículas de Pd, a reacciones de estos compuestos específicos con hidrógeno en presencia de dicho catalizador y una base orgánica, así como a vitaminas, carotenoides, ingredientes de perfumes, y/o ingredientes alimentarios o de piensos preparados usando esta reacción.

10 Las hidrogenaciones catalíticas selectivas de alquinoles a alquenoles son procedimientos importantes en la industria de sustancias químicas finas. Se sabe que los catalizadores a base de Pd dan la mayor selectividad y rendimiento. La formación preferente de alcoholes olefínicos se atribuye a la mayor adsorción de alcoholes acetilénicos en comparación con el producto semihidrogenado. Se sabe que el comportamiento catalítico del paladio está fuertemente influido por su dispersión, naturaleza de soporte y el uso de promotores y aditivos. El diseño de catalizadores teniendo en cuenta estos factores puede permitir un incremento del rendimiento de producto diana y el reuso del catalizador.

15 En general, los átomos de Pd de bajo número de coordinación presentes en pequeñas partículas de 1 a 2 nm proporcionan una adsorción fuerte de alquinoles, disminuyendo la frecuencia del recambio y la selectividad. Este fenómeno es conocido como un efecto geométrico o de "conjunto". Las partículas de 7 a 10 nm de tamaño demuestran un mejor comportamiento catalítico en hidrogenaciones de 2-butin-1,4-diol y 2-metil-3-butin-2-ol (MBY) en comparación con Pd muy dispersado.

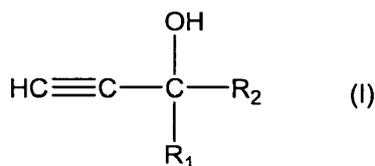
20 En la industria, las hidrogenaciones como se describen anteriormente se llevan a cabo habitualmente en reacciones de tanque agitado con el catalizador de Lindlar, 5% de Pd/CaCO₃ modificado con acetato de plomo y a menudo con adición de quinolina. El catalizador de Lindlar, que es un polvo fino, es difícil de manipular, y requiere la filtración tras la reacción. A este respecto, los catalizadores estructurados son beneficiosos para la intensificación y seguridad del procedimiento. Los monolitos, membranas, rejillas metálicas, vidrio bidimensional y carbono se han usado como soportes catalíticos en hidrogenaciones en fase líquida. Los monolitos mostraron selectividad similar pero actividad mucho menor por carga de Pd en comparación con un catalizador en suspensión en hidrogenaciones de 3-metil-1-pentin-3-ol y 2-butin-1,4-diol. El uso de una membrana permeable a H₂ dimetálica muy selectiva de Pd-Ru (9:1) en la hidrogenación de 2-metil-3-butin-2-ol está limitado por el contenido elevado de metal noble y la baja productividad por gramo de Pd. Las rejillas metálicas tienen la desventaja de una baja superficie específica geométrica de ~ 100 cm²/g. Los tejidos de fibras de carbono activado usados en la hidrogenación de 2-butin-1,4-diol poseen una resistencia mecánica baja. Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento de hidrogenación que pueda superar las desventajas mencionadas anteriormente.

35 El documento WO2008101603 describe un catalizador estructurado basado en fibras metálicas sinterizadas (SMF) revestidas mediante una capa de ZnO impregnada con nanopartículas de Pd, reacciones de material de partida orgánico con hidrógeno en presencia de dicho catalizador, especialmente 2-metil-3-butin-2-ol (MBY).

Semagina et al (Journal of Catalysis, vol. 127, No 3-4 (2008), p. 334 - 338) describen un catalizador estructurado novedoso basado en fibras metálicas sinterizadas (SMFs) revestidas mediante una capa de ZnO con estructura de granos que se desarrolló para la hidrogenación selectiva de 3 fases de alquinos funcionalizados (especialmente 2-metil-3-butin-2-ol).

40 Se encontró sorprendentemente que la combinación de un catalizador estructurado con una base orgánica (que comprende preferiblemente al menos un átomo de nitrógeno, átomo de azufre y/o átomo de fósforo, más preferiblemente, que comprende al menos un átomo de azufre) permite una hidrogenación buena y muy selectiva de compuestos de fórmula (I) como se definen más abajo.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para hacer reaccionar un compuesto de fórmula (I)



45 en la que

R₁ es un resto de alquilo de C₆, C₁₁ o C₁₆, lineal o ramificado, o un resto de alqueno de C₆, C₁₁ o C₁₆, lineal o ramificado, y

R₂ es un resto de alquilo de C₁-C₂, con hidrógeno en presencia de

(i) un catalizador estructurado basado en fibras metálicas sinterizadas (SMF) revestidas mediante una capa de ZnO impregnada con nanopartículas de Pd, y

(ii) al menos una base orgánica, y en el que las SMF contienen una aleación de FeCrAl, que está preferiblemente preoxidada.

5 Las formas hidrogenadas de compuestos de fórmula (I) se pueden usar como intermedios en la síntesis de compuestos importantes tales como vitaminas A y E y perfumes. Las fibras metálicas sinterizadas (SMF) tridimensionales, que consisten en microfibras metálicas, se escogieron como un soporte de catalizador estructurado. Las SMF tienen una conductividad térmica elevada, que es una gran ventaja en hidrogenaciones exotérmicas, porosidad y permeabilidad elevadas. La matriz de la fibra metálica también actúa como una
10 mezcladora estática a escala micrométrica que elimina el acanalamiento. Además, la resistencia mecánica elevada, la estabilidad térmica y química, y la facilidad de conformación hacen a las SMF materiales prometedores para la intensificación de la hidrogenación catalítica.

Las SMF se revistieron con una capa delgada de ZnO, conocido como soporte eficiente para la hidrogenación de 2-
15 metil-3-butin-2-ol. Las nanopartículas de Pd se depositaron del sol preparado de antemano, y el material se calentó en atmósfera de hidrógeno para crear la fase de Pd_yZn_x. La capa de ZnO actúa tanto como un soporte básico como un promotor de Pd. El material de Pd/ZnO/SMF se evaluó para determinar la estabilidad mecánica, y su comportamiento catalítico se estudió en la hidrogenación de MBY.

La expresión "catalizador estructurado", como se usa aquí, se refiere a catalizadores en los que se controla la
20 posición espacial del catalizador. Los catalizadores estructurados son conocidos en la técnica, véase por ejemplo *Chimia* 56(4), 2002, 159-163. Los ejemplos de catalizadores estructurados son construcciones de portadores cerámicos y estructuras fibrosas, especialmente materiales filamentosos (tejidos o no). En la presente invención se pueden usar todos los tipos de materiales filamentosos. Las fibras pueden ser de materia orgánica o inorgánica. Los ejemplos son: tejidos de fibras de carbono activado, fibras de vidrio, fibras cerámicas, fibras de óxidos de materiales compuestos, y filtros de fibras metálicas o lana. Se prefieren los materiales de fibras metálicas. Las fibras
25 individuales de estos materiales tienen preferiblemente un diámetro de alrededor de 2 μm a alrededor de 100 μm, especialmente un diámetro de no más de alrededor de 20 μm. Los materiales se pueden tratar químicamente, para modificar la superficie específica, y/o pueden tener un revestimiento, por ejemplo de óxidos metálicos tales como Al, Ti, Mg, Zn, etc.

En una realización adicional de la presente invención, las nanopartículas de Pd son nanopartículas de Pd⁰.

30 Otra realización de la presente invención se refiere a un procedimiento en el que una porción de las nanopartículas de Pd están en la fase de Pd_yZn, que se forma preferiblemente a través de la activación térmica en una atmósfera de hidrógeno.

Habitualmente, las nanopartículas de Pd tienen un tamaño entre 0,5 y 20 nm, preferiblemente entre 2 y 15 nm, más preferiblemente entre 5 y 12 nm, y lo más preferible entre 7 y 10 nm.

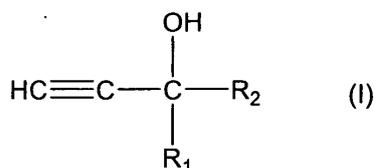
35 La presente invención se refiere además a un procedimiento como se define anteriormente, en el que el catalizador contiene entre 0,001 y 5% en peso (% en peso) de nanopartículas de Pd, preferiblemente entre 0,01 y 2% en peso, más preferiblemente entre 0,05 y 1% en peso, y lo más preferible entre 0,1 y 0,3% en peso, basado en el peso total del catalizador. El catalizador también puede comprender otros metales.

40 Por lo tanto, una realización adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento como se define anteriormente, en el que el catalizador comprende además un cometal seleccionado del grupo que consiste en Pb, Mn, Cu, Bi, Sn, Au, Ag, Zn y Cd.

En una realización preferida, la capa de ZnO es una capa de ZnO con estructura de granos.

45 Habitualmente, el catalizador usado en el procedimiento según la presente invención comprende entre 0,01 y 20% en peso de ZnO, preferiblemente entre 0,1 y 10% en peso, más preferiblemente entre 1,5 y 10% en peso, y lo más preferible entre 2 y 8% en peso, basado en el peso del catalizador.

Los compuestos de fórmula (I)



en la que los sustituyentes se definen como se describe anteriormente, se usan en el procedimiento según esta invención.

En el procedimiento según la presente invención se usa una base orgánica. La base orgánica comprende al menos un átomo de nitrógeno, átomo de azufre y/o átomo de fósforo.

Preferiblemente, la base orgánica comprende al menos un átomo de nitrógeno o al menos un átomo de azufre, más preferiblemente al menos un átomo de azufre.

- 5 Más preferiblemente, la base orgánica se escoge del grupo que consiste en 3,6-ditio-1,8-octanodiol, tiofeno, sulfuro de dipropilo, tetrahidrotiofeno, quinolina, piridina y dietilaminoetanol.

Habitualmente, un procedimiento según la presente invención comprende una "relación molar de base orgánica a Pd" de 1 a 1500.

- 10 La hidrogenación según la presente invención se puede llevar a cabo en condiciones usadas convencionalmente para hidrogenaciones. De forma adecuada, la hidrogenación se lleva a cabo a una presión de alrededor de 0,1 a alrededor de 6 MPa, y a una temperatura de alrededor de 350 K a alrededor de 500 K. La hidrogenación se puede llevar a cabo por lotes o en modo continuo.

El siguiente Ejemplo ilustra la invención sin limitarla adicionalmente. Todos los porcentajes y partes, que se dan, están referidos al peso, y las temperaturas se dan en K o en °C, cuando no se señale de otro modo.

15 Ejemplos

Materiales

Como soporte estructurado, se usaron SMF (de Southwest Screens & Filters SA, Bélgica) hechas de fibras de aleación de FeCrAl (Cr 20%, Al 4,75%, Y 0,27%, otros elementos ~1-2%, resto Fe) en forma de un panel de poro uniforme (0,29 mm de grosor, 71% de porosidad, grosor de la fibra 20 μ , 675 g/m²).

- 20 Preparación de catalizador de Pd/ZnO/SMF (0,2% en peso de Pd {3% en peso a ZnO}, 6% en peso de ZnO)

- A fin de eliminar contaminaciones, los paneles de SMF se desengrasaron con acetona, se pusieron a hervir en tolueno durante 0,5 h, y se secaron al aire. Para mejorar adicionalmente la adhesión de ZnO, las SMF se oxidaron en aire a 1373 K durante 3 h para crear una capa superficial de α -Al₂O₃. Se sabe que tal temperatura (1373-1473 K) para el tratamiento de aleación de FeCrAl con un poco de contenido de tierras raras conduce a la formación de una película de alúmina estructurada, caracterizada por granos equiaxiales en la superficie exterior, mientras que un tratamiento con una menor temperatura da filamentos de óxido.
- 25

- La película de ZnO se prepara mediante el método de sol-gel usando acetato de cinc dihidratado (0,3 M en isopropanol) y aditivos que potencian la solubilidad (monoetanolamina MEA y acetona AIN) en una relación molar de MEA:AIN:Zn = 1:0,5:1. Los aditivos se mezclan en un disolvente antes de la adición de acetato de cinc con la ayuda de ultrasonidos, el sol se colorea de marrón rojizo debido a la reacción entre MEA y AIN, que produce la imina HO-CH(CH₃)-C(CH₃)=N-C₂H₄-OH. El revestimiento se lleva a cabo mediante un procedimiento de revestimiento por inmersión. La película de gel así obtenida se seca al aire a 383 K durante 10 min., y entonces se calienta a 873 K durante 30 min. Se aplica calentamiento rápido, que se sabe que da como resultado la formación de cristales muy orientados (el calentamiento lento, por otro lado, da estructuras complicadas). El procedimiento de revestimiento-calentamiento se repite 7 veces para dar la ganancia de peso de 6% en peso de ZnO. El revestimiento se somete entonces a un post-recocido a 1173 K durante 15 min. para promover la formación de una estructura de isla de los granos de ZnO con el incremento de la superficie específica.
- 30
- 35

- El sol de Pd se prepara como se describió vía disolución de PdCl₂ en disolución acuosa hirviendo de molibdato de sodio en una relación molar Mo:Pd = 1,2, seguido de hidrogenación durante 30 min. a temperatura ambiente. Después de la impregnación en húmedo durante 1 hora, los paneles de ZnO/SMF se lavan copiosamente con agua, se secan en condiciones ambientales, y se someten a tratamiento a alta temperatura en atmósfera de hidrógeno (H₂:Ar = 1:9, caudal total de 450 ml/min., 2 h a temperatura ambiente, 10⁹/min. hasta 573 K, manteniendo durante 2 horas y enfriando al mismo caudal). El catalizador se almacena en condiciones ambientales. Tal procedimiento se describe en el documento WO 2008/101603.
- 40

45 2.3. Caracterización de los catalizadores

Las cantidades de Pd y Zn tras la disolución en ácido nítrico caliente se determinan mediante espectroscopía de absorción atómica vía un espectrómetro Shimadzu AA-6650 con una llama de aire-acetileno. La carga de ZnO se determina también gravimétricamente.

- La superficie específica de BET y la distribución de tamaños de poros (PSD) del soporte y del catalizador se determinan usando un instrumento Sorptomatic 1990 (Carlo Erba) vía adsorción-desorción de N₂ a 77 K. El cálculo de PSD se lleva a cabo mediante el método de Dollimore/Heal.
- 50

El ensayo de adherencia ultrasónico para determinar la estabilidad mecánica del catalizador se lleva a cabo usando un baño ultrasónico (limpiador ultrasónico Branson, Branson Ultrasonic Corp., USA). El catalizador se trata en

agua durante 20 min. totalmente, y después de cada 5 min. el material se seca a 393 K y se pesa.

La morfología superficial de las muestras se investiga mediante microscopía electrónica de barrido SEM, usando un JSM-6300F, JEOL. El análisis de XRD se lleva a cabo en un difractor Siemens D 500 usando radiación de CuK_α . Los espectros se registran en un modo de barrido rápido (4,0 s/etapa, tamaño de etapa de 2θ de $0,04^\circ$) en un intervalo de 2θ de 30 a 50° .

Hidrogenación continua de deshidroisofitol (DIP) a isofitol (IP)

En un autoclave de acero inoxidable de 500 ml, equipado con un agitador, con control de temperatura y de presión, se añaden alrededor de 1,8 g de catalizador (0,2 g de Pd en ZnO en aleación de FeCrAl) y una mezcla de 233,1 g de DIP/IP (1/4). El reactor se calienta bajo presión de hidrógeno hasta 85°C y 4 bares (presión absoluta), y la mezcla de reacción se agita (con 1250 rpm). La reacción se lleva a cabo alimentando DIP, y se controla un nivel constante en el interior del reactor. La base orgánica (3,6-ditia-1,8-octanodiol) se añade con una corriente de alimentación durante la reacción de hidrogenación. La reacción se lleva a cabo a una conversión del 80%. La toma de muestras durante la reacción y el análisis mediante GC indican que la reacción continúa. Al final, el producto de la reacción bruto se recoge y se analiza.

Tabla 1:

	Ejemplo 1 (ensayo comparativo)	Ejemplo 2
Catalizador	0,2% de Pd/5,1% de ZnO en aleación de FeCrAl, $40\ \mu\text{m}$	0,2% de Pd/5,1% de ZnO en aleación de FeCrAl, $40\ \mu\text{m}$
Cantidad de catalizador	1,74 g	1,76 g
Base orgánica	---	3,6-Ditia-1,8-octanodiol
Tiempo de reacción (h)	810	1480
Temperatura (T)	85°C	85°C
Presión	4 bares	4 bares
Cantidad de base orgánica	---	0,08 mg / g de catalizador
Conversión (%)	80%	80%
Selectividad (%)	80%	93%
Rendimiento (%)	64%	73%

La selectividad del procedimiento según la presente invención es significativamente mayor que aquel de la técnica anterior.

Hidrogenación de deshidroisofitol (DIP) a isofitol (IP)

Se llevó a cabo la hidrogenación selectiva, libre de disolventes, de deshidroisofitol (DIP) a isofitol (IP) en un reactor de 250 ml a 80°C bajo una presión de H_2 (4 bares) usando 200 ml de DIP y los catalizadores (0,8 a 0,9 g) preparados como se describió anteriormente. Al final, el producto de la reacción bruto se recoge y se analiza.

Tabla 2:

	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Catalizador	0,2% de Pd/5,1% de ZnO en aleación de FeCrAl, $40\ \mu\text{m}$	0,2% de Pd / 5,1% de ZnO en aleación de FeCrAl, $40\ \mu\text{m}$	0,2% de Pd / 5,1% de ZnO en aleación de FeCrAl, $40\ \mu\text{m}$
Cantidad de catalizador	0,89 g	0,89 g	0,89 g
Base orgánica	3,6-Ditia-1,8-octanodiol	3,6-Ditia-1,8-octanodiol	3,6-Ditia-1,8-octanodiol
Tiempo de	2	3,5	4,5

ES 2 616 741 T3

	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
reacción (h)			
Temperatura (T)	80°C	80°C	80°C
Presión	4 bares	4 bares	4 bares
Cantidad de base orgánica	0,006 mg/g de catalizador	0,02 mg/g de catalizador	0,05 mg/g de catalizador
Conversión (%)	98%	98%	98%
Selectividad (%)	91,4%	94,2%	95,6%
Rendimiento (%)	89,5%	92,3%	93,7%

Hidrogenación continua de deshidroisofitol (DIP) a isofitol (IP)

Ejemplo 6

- 5 En un autoclave de acero inoxidable de 500 ml, equipado con un agitador, con control de temperatura y presión, se colocan 1,7 g de catalizador (0,2 g de Pd en ZnO en aleación de FeCrAl) y una mezcla de 233,1 g de DIP/IP (1/4). El reactor se calienta bajo presión de hidrógeno hasta 90°C y 4 bares (presión absoluta), y la mezcla de reacción se agita (con 1250 rpm). La reacción se lleva a cabo alimentando DIP, y se controla un nivel constante dentro del reactor. Se añade la base orgánica (3,6-ditia-1,8-octanodiol) con la corriente de alimentación durante la reacción de hidrogenación. La reacción se lleva a cabo a una conversión del 80%. La toma de muestras durante la reacción y el análisis mediante GC indican que la reacción continúa. Al final, el producto de la reacción bruto se recoge y se analiza.
- 10

Catalizador	0,2% de Pd / 5,1% de ZnO en aleación de FeCrAl, 40 μm
Cantidad de catalizador	1,76 g
Base orgánica	3,6-Ditia-1,8-octanodiol
Tiempo de reacción (h)	72
Temperatura (T)	90°C
Presión	4 bares
Intervalo de base orgánica	0,08 mg / g de catalizador
Conversión (%)	80%
Selectividad (%)	92%
Rendimiento (%)	73,6%

Ejemplo 7

El experimento se ha realizado según el Ejemplo 2, excepto que se ha usado una temperatura menor (75°C).

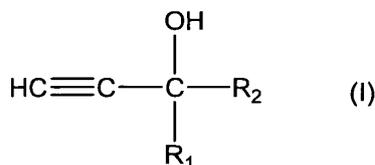
Catalizador	0,2% de Pd / 5,1% de ZnO en aleación de FeCrAl, 40 μm
Cantidad de catalizador	1,76 g
Base orgánica	3,6-Ditia-1,8-octanodiol
Tiempo de reacción (h)	72
Temperatura (T)	75°C
Presión	4 bares

ES 2 616 741 T3

Cantidad de base orgánica	0,08 mg / g de catalizador
Conversión (%)	80%
Selectividad (%)	92,5%
Rendimiento (%)	73,6%

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para hacer reaccionar un compuesto de fórmula (I)



en la que

- 5 R_1 es un resto de alquilo de C_6 , C_{11} o C_{16} , lineal o ramificado, o un resto de alquenilo de C_6 , C_{11} o C_{16} , lineal o ramificado, y
- R_2 es un resto de alquilo de C_1 - C_2 , con hidrógeno en presencia de
- (i) un catalizador estructurado basado en fibras metálicas sinterizadas (SMF) revestidas mediante una capa de ZnO impregnada con nanopartículas de Pd, y
- 10 (ii) al menos una base orgánica, y en el que las SMF contienen una aleación de FeCrAl, que está preferiblemente preoxidada.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las nanopartículas de Pd son nanopartículas de Pd^0 .
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que una porción de las nanopartículas de Pd están en una fase de Pd_3Zn , que se formó preferiblemente mediante activación térmica en una atmósfera de hidrógeno.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las nanopartículas de Pd tienen un tamaño entre 0,5 y 20 nm, preferiblemente entre 2 y 15 nm, más preferiblemente entre 5 y 12 nm, y lo más preferible entre 7 y 10 nm.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador contiene entre 0,001 y 5% en peso de nanopartículas de Pd, preferiblemente entre 0,01 y 2% en peso, más preferiblemente entre 0,05 y 1% en peso, y lo más preferible entre 0,1 y 0,3% en peso, basado en el peso total del catalizador.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende además un cometal seleccionado del grupo de Pb, Mn, Cu, Bi, Sn, Au, Ag, Zn y Cd.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa de ZnO es una capa de ZnO con estructura de granos.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador contiene entre 0,01 y 20% en peso de ZnO, preferiblemente entre 0,1 y 10% en peso, más preferiblemente entre 1,5 y 10% en peso, y lo más preferible entre 2 y
- 25 8% en peso, basado en el peso del catalizador.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la base orgánica comprende al menos un átomo de nitrógeno, átomo de azufre y/o átomo de fósforo.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la base orgánica comprende al menos un átomo de nitrógeno y/o al menos un átomo de azufre.
- 30 11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la base orgánica se escoge del grupo que consiste en 3,6-ditía-1,8-octanodiol, tiofeno, sulfuro de dipropilo, tetrahidrotiofeno, quinolina, piridina y dietilaminoetanol.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar de base orgánica a Pd usada es de 1 a 1500.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión está entre 1,1 y 30 bares, preferiblemente entre 1,1 y 15 bares, más preferiblemente entre 1,5 y 10 bares, y lo más preferible entre 2 y 5 bares.
- 35 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de reacción está entre 250 K y 400 K, preferiblemente 273 K y 350 K, más preferiblemente entre 274 K y 330 K, y lo más preferible entre 295 y 310 K.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además añadir quinolina a la reacción.
- 40 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la quinolina y el Pd tienen una relación de entre 1:1 y 500:1, preferiblemente entre 2:1 y 150:1, más preferiblemente entre 5:1 y 50:1, y lo más preferible entre 10:1 y 30:1.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento se lleva a cabo en un disolvente.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, en el que el disolvente es agua.

5 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento comprende además separar las SMF después de la reacción, y exponer las SMF usadas a radiación ultrasónica, preferiblemente en una vasija que contiene etanol o isopropanol.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto de reacción es un intermedio de una vitamina, un carotenoide, un ingrediente de perfume, y/o un ingrediente alimentario.